# COMPTES RENDUS

## DES SÉANCES

## DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES.

### SÉANCE DU LUNDI 25 MAI 1891.

PRÉSIDENCE DE M. DUCHARTRE.

## MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

### DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Recherches sur la série camphénique;* *par* MM. BERTHELOT et MATIGNON.

« La série camphénique, c'est-à-dire la série des carbures isomères de l'essence de térébenthine et générateurs du camphre et du bornéol, est l'une des plus intéressantes de la Chimie organique : non seulement parce qu'elle comprend un grand nombre d'essences et de principes naturels, mais en raison de la multitude des cas d'isomérie qu'elle manifeste et à cause de ses relations avec la série grasse, dont elle dérive directement par synthèse et condensation des carbures amyliques

$$2C^5H^8 = C^{10}H^{16}$$

et avec la série aromatique, dans laquelle elle se transforme aisément par perte d'hydrogène :

$$C^{10}H^{16} - H^2 = C^{10}H^{14}.$$

» Parmi ses caractères, l'un des plus remarquables réside dans l'existence de deux ordres de carbures fondamentaux, tous deux représentés par une formule commune $C^{10}H^{16}$, mais distincts par leur capacité de saturation relative : les uns fournissant des monochlorhydrates, des hydrates (bornéols) et des hydrures correspondants $C^{10}H^{16}.HCl$, $C^{10}H^{16}.H^2O$, $C^{10}H^{16}.H^2$; les autres, des dichlorhydrates, des hydrates (terpines) et des hydrures congénères $C^{10}H^{16}.2HCl$, $C^{10}H^{16}.2H^2O$, $C^{10}H^{16}.2H^2$.

» Cette double série a été l'objet, entre autres, de nombreux travaux de l'un de nous, qui a découvert les deux hydrures, réalisé la synthèse du camphre et du bornéol et caractérisé le carbure fondamental typique de chaque série, c'est-à-dire le camphène cristallisé, générateur du groupe monovalent, et le terpilène, générateur du groupe divalent.

» Les relations entre ces deux carbures et les essences naturelles de même composition méritent une attention particulière. Certaines essences naturelles, en effet, telles que l'essence de citron, appartiennent nettement au type du terpilène et elles engendrent immédiatement le dichlorhydrate. Au contraire, l'essence de térébenthine et ses congénères fournissent à volonté, et suivant les conditions spéciales du traitement, soit le monochlorhydrate, soit le dichlorhydrate.

» Le térébenthène peut d'ailleurs, par des traitements convenables, être transformé en isomères d'un type tout à fait déterminé, soit monovalent, comme le camphre, soit bivalent, comme l'isotérébenthène. D'après ces faits, il semble que le type moléculaire de ce carbure naturel ne soit pas encore fixé dans son état actuel, mais qu'il le devienne seulement par l'acte même de la combinaison qui forme soit le monochlorhydrate, soit le dichlorhydrate. Les formules dites atomiques actuelles, fondées sur des représentations purement statiques, soit dans le plan, soit dans l'espace, sont impuissantes à exprimer une semblable constitution, facile cependant à concevoir *a priori*, et qui pourrait répondre à un certain état de mobilité relative des atomes ou molécules élémentaires, ces molécules n'étant pas assujetties à des liaisons constantes, comme dans les types à constitution définie. Une telle mobilité implique une réserve exceptionnelle d'énergie actuelle ou force vive.

» Nous avons cru intéressant de soumettre ces vues au contrôle des méthodes thermochimiques, plus propres qu'aucune autre à manifester et à mesurer les travaux moléculaires et les variations d'énergie des systèmes. Nous avons trouvé, en effet, que l'essence de térébenthine renferme notablement plus d'énergie que ses isomères à type déterminé du type mono-

valent ou du type divalent, lesquels ne diffèrent, au contraire, que peu sous ce rapport. Les deux isomères à type fixe suivent, à cet égard, la relation ordinaire des isomères de même fonction, tandis que leur générateur commun à type non fixé s'en écarte d'une façon considérable. Ce n'est pas tout : la formation des deux chlorhydrates, à partir des types fixés, se fait avec des dégagements de chaleur proportionnels; tandis que la transformation du térébenthène en chlorhydrates répond à une perte d'énergie plus grande, contenant une dose supplémentaire, laquelle répond précisément au changement du carbure à constitution mobile en types désormais invariables : la comparaison des données thermiques observées dans la combinaison confirme donc les données qui résultent de l'étude des carbures libres.

» Voici les faits sur lesquels repose la théorie précédente, théorie dont le principe a été déjà signalé par l'un de nous il y a vingt-cinq ans et plus.

» I. Térébenthène : $C^{10}H^{16} = 136^{gr}$. — On a préparé par rectification méthodique du térébenthène aussi pur que possible; puis on en a mesuré la chaleur de combustion dans la bombe calorimétrique.

» On a trouvé, pour une molécule,

» *Chaleur de combustion :*

$$C^{10}H^{16} \text{ liq.} + 28\,O = 10\,CO^2 + 8\,H^2O \ldots \quad +1488^{Cal},6 \text{ à v. c.}; \quad +1490^{Cal},8 \text{ à p. c.}$$

D'où résulte,

» *Chaleur de formation :*

$$C^{10}(\text{diamant}) + H^{16} = C^{10}H^{16} \text{ liquide} \ldots\ldots \quad +4^{Cal},2; \text{ gaz } -5^{Cal},2$$

» II. Citrène : $C^{10}H^{16} = 136^{gr}$. — Récemment purifié par M. Bouchardat à notre intention.

» *Chaleur de combustion :*

$$C^{10}H^{16} \text{ liq.} + 28\,O = 10\,CO^2 + 8\,H^2O \ldots \quad +1471^{Cal},1 \text{ à v. c.}; \quad +1473^{Cal},3 \text{ à p. c.}$$

» *Chaleur de formation :*

$$C^{10}(\text{diamant}) + H^{16} = C^{10}H^{16} \text{ liquide} \ldots \quad +21^{Cal},7; \text{ gaz } +12^{Cal},2$$

» La chaleur de combustion du citrène est sensiblement la somme de celle du cymène, déterminée par M. Stohmann (+ 1401,6), et de celle de l'hydrogène (+ 69) : d'où il résulte que l'union du cymène avec l'hydrogène, pour former le citrène, ne dégagerait pas de chaleur. Cette réaction est donc très différente de la formation de l'hydrure d'éthylène (et hydrures

analogues) au moyen de l'éthylène et de l'hydrogène, laquelle constitue une véritable combinaison exothermique et réalisable par synthèse directe, d'après les expériences de l'un de nous. Ainsi le citrène et ses isomères ne sont pas, en réalité, les hydrures des cymènes, et ils n'appartiennent pas à la série aromatique, dont on leur attribue souvent, mais à tort, les formules développées. Mais ils se transforment dans cette série, comme les corps de la série grasse en général, d'autant plus aisément que le changement répond à un phénomène thermique nul dans le cas présent, et qui s'élève même à un dégagement $+18^{Cal}$, dans le cas du térébenthène, ainsi qu'il va être dit.

» III. Camphène. — Rappelons ici les mesures de MM. Berthelot et Vieille [1] sur ce carbure d'hydrogène.

» *Chaleur de combustion :*

$$+1466^{Cal},9 \text{ à v. c.}; \quad +1467^{Cal},8 \text{ à p. c.}$$

» *Chaleur de formation :*

$$C^{10}H^{16} = C^{10}H^{16} \text{ cristallisé} \ldots\ldots\ldots\ldots \quad +22^{Cal},8$$

» Dans l'état liquide, ce chiffre serait diminué de la chaleur de fusion, probablement 3 à $4^{Cal}$.

» Il résulte de ces données que le citrène et le camphène ont des chaleurs de formation voisines de $+22^{Cal}$ et peu différentes, comme il arrive en général pour les isomères de constitution voisine; tandis que le térébenthène est formé à l'état liquide avec un dégagement de $+4^{Cal},2$, au lieu de $+21^{Cal},7$.

» Sa transformation dans le type du citrène dégage donc $+17^{Cal},5$, et dans le type du camphène $+18^{Cal},6$ : à peu près le même chiffre. Cette perte d'énergie est très considérable, car elle surpasse celle qui répond à la réunion de 2 molécules en une seule par polymérisation, dans le cas de l'amylène, par exemple, changé en diamylène ($+11^{Cal},8$ état liquide).

» Ce grand dégagement de chaleur ne répond cependant ni à une polymérisation, ni à un changement de fonction chimique, mais à un accroissement de stabilité d'un système : le poids moléculaire demeure identique, mais les liaisons des parties deviennent plus étroites et mieux déterminées. Bref, cette chaleur représente surtout une réserve d'énergie accumulée

---

[1] *Annales de Chimie et de Physique*, 6e série, t. X, p. 454.

dans le térébenthène et qui se dissipe, au moment où il passe soit à l'état de citrène, soit à l'état de camphène.

» Nous allons manifester cette dissipation d'énergie d'une façon décisive, en étudiant les chlorhydrates dont la formation la détermine.

» IV. Chlorhydrate de camphène : $C^{10}H^{16}.HCl$ : $172^{gr},5$. — Ce chlorhydrate a été préparé au moyen du camphène cristallisé, par M. Bouchardat, à notre intention. Il a été brûlé dans la bombe avec les précautions que nous avons décrites pour les composés chlorés.

» *Chaleur de combustion :*

$$C^{10}H^{16}.HCl + 28O = 10CO^2 + 8H^2O + HCl \text{ ét.} : +1467^{Cal},6 \text{ à v. c.}; +1469^{Cal},8 \text{ à p. c.}$$

» *Formation par les éléments :*

$$C^{10} + H^{17} + Cl = C^{10}H^{17}Cl \text{ cristallisé} \ldots\ldots \quad +64^{Cal},5$$
$$C^{10} + H^{16} + HCl \text{ gaz} = C^{10}H^{17}Cl \text{ cristallisé} \ldots\ldots \quad +42^{Cal},5$$

» *Formation avec le camphène cristallisé :*

$$C^{10}H^{16} \text{ crist.} + HCl \text{ gaz} = C^{10}H^{16}.HCl \text{ cristallisé.} \quad +21^{Cal},7$$

Valeur analogue à la formation du chlorhydrate d'amylène :

$$C^5H^{10} \text{ liquide} + HCl \text{ gaz} = C^5H^{10}.HCl \text{ liquide..} \quad +17^{Cal},6$$

» V. Dichlorhydrate de terpilène : $C^{10}H^{16}.2HCl = 209^{gr}$. — Ce dichlorhydrate a été préparé avec le citrène; il est, comme on sait, privé du pouvoir rotatoire.

» *Chaleur de combustion :*

$$C^{10}H^{16}.2HCl + 28O = 10CO^2 + 8H^2O + 2HCl \text{ ét.} : +1465^{Cal},5 \text{ à v. c.}; +1467^{Cal},7 \text{ à p. c.}$$

» *Formation par les éléments :*

$$C^{10} + H^{18} + Cl^2 = C^{10}H^{18}Cl^2 \text{ cristallisé} \ldots\ldots \quad +105^{Cal},9$$
$$C^{10} + H^{16} + 2HCl \text{ gaz} = C^{10}H^{18}Cl^2 \text{ cristallisé} \ldots\ldots \quad +61^{Cal},9$$

» *Formation avec le citrène liquide :*

$$C^{10}H^{16} \text{ liq.} + 2HCl \text{ gaz.} = C^{10}H^{16}.2HCl \text{ cristallisé.} \quad +40^{Cal},2$$

» La moitié de ce chiffre, soit $+20^{Cal},1$, répond à la fixation d'un équivalent d'acide chlorhydrique : cette valeur est fort voisine de la chaleur de formation du monochlorhydrate de camphène $+21^{Cal},7$ ; c'est-à-dire que la chaleur dégagée avec les deux carbures monovalent et bivalent est

à peu près proportionnelle à l'acide chlorhydrique fixé, comme il arrive en général pour les réactions comparables.

» VI. Chlorhydrate de térébenthène cristallisé $C^{10}H^{16}.HCl = 172^{gr},5$. — Ce chlorhydrate a été préparé par l'action directe du gaz chlorhydrique sur le térébenthène.

» *Chaleur de combustion :*

$$C^{10}H^{16}.HCl + 28O = 10CO^2 + 8H^2O + HCl \text{ étendu} \left\{ \begin{array}{l} +1467^{Cal},0 \text{ à v. c.} \\ +1469^{Cal},2 \text{ à p. c.} \end{array} \right.$$

» *Formation par les éléments :*

$$C^{10} + H^{17} + Cl = C^{10}H^{17}Cl \text{ cristallisé} \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \quad +65^{Cal},1$$
$$C^{10} + H^{16} + HCl = C^{10}H^{17}Cl \text{ cristallisé} \ldots\ldots\ldots\ldots \quad +43^{Cal},1$$

» C'est sensiblement la même chaleur de formation que celle du chlorhydrate de camphène, isomère de même type.

» *Formation par le térébenthène liquide :*

$$C^{10}H^{16} \text{ liq.} + HCl \text{ gaz.} = C^{10}H^{16}.HCl \text{ cristallisé} \ldots\ldots \quad +38^{Cal},9$$

» La chaleur dégagée ici est presque double de la chaleur de formation du même type de chlorhydrate, à partir du camphène : soit $+21^{Cal},7$. Mais, dans le cas du térébenthène, elle se compose de deux parties : l'une répondant au changement de type qui amène le térébenthène à la constitution du camphène, soit $+18^{Cal},6$ d'après la chaleur de combustion; l'autre, à la formation même du chlorhydrate, soit $+38,9 - 18,6 = +20^{Cal},3$. La concordance de cette valeur avec la chaleur de combinaison du camphène et du gaz chlorhydrique, directement mesurée, $+21^{Cal},7$, vérifie notre hypothèse.

» Nous avons cru utile de pousser plus loin cette discussion, en étudiant la réaction directe du gaz chlorhydrique sur le citrène et sur le térébenthène.

» L'étude thermique de cette réaction est plus difficile et plus compliquée que celle des chaleurs de combustion des chlorhydrates tout formés. En effet, la combinaison du gaz chlorhydrique avec les carbures liquides, tels que le citrène et le térébenthène, n'est pas instantanée. Rapide au début, elle se ralentit de plus en plus, de façon à rendre difficile l'observation calorimétrique de sa terminaison. En outre, les chlorhydrates formés ne sont pas uniques, comme avec le camphène; mais il se forme plusieurs isomères simultanément, dont certains liquides; de telle sorte que

l'apparition des chlorhydrates cristallisés a lieu seulement vers la fin des opérations et demeure toujours partielle.

» Ces faits ont été étudiés par l'un de nous, il y a près de quarante ans; ils ont donné lieu à des observations curieuses sur le changement des types moléculaires de combinaison, et particulièrement à la découverte de la formation directe du dichlorhydrate avec le térébenthène.

» Malgré ces complications, l'étude thermique de la saturation progressive du citrène et du térébenthène par le gaz chlorhydrique n'en offre pas moins un grand intérêt, pour la discussion des phénomènes généraux de la combinaison chimique.

» VII. Saturation du citrène par le gaz chlorhydrique. — Cette saturation est lente; la combinaison, d'abord rapide, exigeant ensuite un temps de plus en plus considérable, de telle façon que, vers la fin, la chaleur observée résulte à la fois d'une simple dissolution gazeuse et d'une combinaison proprement dite, surtout lorsqu'on dépasse 1 équivalent d'acide chlorhydrique.

*Première expérience* (*saturation successive*).

| | | Chaleur rapportée à 1 équivalent HCl. |
|---|---|---|
| *Première action* (48 minutes) $C^{10}H^{16}$ ....... | +0,489 HCl fixé | Cal +19,8 |
| Intervalle 40 minutes. | | |
| *Deuxième action* ($43^m$). De nouveau ........ | +0,379 HCl fixé | +18,2 |
| Intervalle $3^h$. | | |
| *Troisième action* ($48^m$). De nouveau ........ | +0,129 HCl fixé | +15,9 |
| Total ........... | +0,997 HCl | +18,7 |
| Intervalle 3 jours. | | |
| *Quatrième action* ($31^m$). De nouveau ....... | +0,143 HCl fixé | +11,2 |

» On voit que la combinaison se ralentit et qu'au delà de 1 équivalent elle devient trop lente pour permettre d'en discerner les effets, qui semblent tendre à se confondre avec ceux de la dissolution proprement dite.

*Deuxième expérience* (*saturation immédiate*).

» Dans une autre expérience, on a poussé la saturation immédiate jusqu'au point où l'absorption était devenue très lente.

Durée $72^m$ $C^{10}H^{16}$....... + 0,849 HCl +$18^{Cal}$,8

» Ce résultat, concordant avec celui de l'expérience précédente pour la

même période, montre que, jusque vers le premier équivalent de HCl, la combinaison est à peu près immédiate; aucun dégagement de chaleur sensible n'ayant eu lieu pendant les quelques heures de conservation du système, au moins jusqu'à ce terme.

» Tout demeure ainsi liquide et ce n'est que par un courant très prolongé que l'on parvient au dichlorhydrate.

» Pour comparer la chaleur de formation de ce dernier avec celle du monochlorhydrate de citrène, nous avons mesuré la chaleur de dissolution du dichlorhydrate cristallisé dans le citrène. On a dissous d'abord $5^{gr}$ de dichlorhydrate dans $56^{gr}$ de citrène, à $12^{o},5$, ce qui a absorbé, pour une molécule, $C^{10}H^{16}.2HCl$ : $-4^{Cal},7$; puis dans cette liqueur on a dissous encore $10^{gr}$ de dichlorhydrate; d'où, toujours pour une molécule : $-4^{Cal},6$.

» Si l'on observe que d'après nos déterminations par combustion

$$C^{12}H^{16}\,\text{liq.} + 2HCl\,\text{gaz} = C^{10}H^{16}.2HCl\,\text{cristallisé} \;\ldots\ldots\; +40^{Cal},2$$

on voit que la formation du dichlorhydrate dissous dans le citrène dégagerait $+40,2-4,6=+35^{Cal},6$.

» L'union du deuxième équivalent de HCl avec le monochlorhydrate, dans l'état liquide, dégage donc $+35,6-18,7=+16^{Cal},9$; c'est-à-dire un chiffre voisin du premier, mais un peu plus faible. Dans l'état cristallisé : $+21^{Cal},5$, en raison du changement d'état.

» Ces valeurs concordent donc avec celles qui sont déduites des chaleurs de combustion.

» VIII. Saturation du térébenthène par le gaz chlorhydrique.

*Première expérience* (*saturation successive*).

| | | Pour HCl fixé. Cal |
|---|---|---|
| *Première action* (37 minutes), $C^{10}H^{16}$. | $+0,15HCl$ | $+19,7$ |
| Intervalle, $2^{h}30^{m}$. | | |
| *Deuxième action* ($35^{m}$), on ajoute... | $+0,23HCl$ | $+18,0$ |
| Intervalle, $21^{h}$. | | |
| *Troisième action* ($51^{m}$), on ajoute... | $+0,29HCl$ | $+23,2$ |
| Intervalle, $4^{h}$. | | |
| *Quatrième action* ($53^{m}$), on ajoute... | $+0,21HCl$ (prise en masse) | $+36,7$ |
| Total...... | $+0,88HCl$ | $+24,3$ |

» Dans l'état final, d'ailleurs, on obtient à la fois un chlorhydrate cris-

tallisé et un chlorhydrate liquide, en proportions comparables. Le chiffre $+ 24^{Cal},3$ répond à ces deux composés à la fois.

*Deuxième expérience (saturation immédiate).*

| | | |
|---|---|---|
| *Première action* (37 minutes), $C^{10}H^{16}$. | $+ 0,68 HCl$ | $+ 23^{Cal},7$ |
| Intervalle, $20^m$. | | |
| *Deuxième action* ($48^m$), on ajoute... | $+ 0,24 HCl$ (prise en masse) | $+ 41,2$ |
| Total...... | $+ 0,92 HCl$ | $+ 28,3$ |

» Si le dernier chiffre $+ 28^{Cal},3$ est supérieur à $+ 24^{Cal},3$, c'est probablement à cause de la chaleur perdue par le calorimètre, chaleur qui a continué à se dégager dans les intervalles de vingt-cinq heures qui ont séparé les saturations successives de la première expérience.

» Pour compléter ces comparaisons, nous avons mesuré la chaleur de dissolution du monochlorhydrate de térébenthène cristallisé dans le térébenthène. Nous avons trouvé :

| | |
|---|---|
| $56^{gr},8$ dans $150^{gr}$ de carbure, pour une molécule $C^{10}H^{16}.HCl$. | $- 0^{Cal},7$ |
| $15^{gr}$ dans $150^{gr}$. .................................. | $- 0^{Cal},8$ |

» Ce nombre est faible et montre que le grand dégagement de chaleur qui a lieu au moment de la cristallisation, ne résulte pas essentiellement de celle-ci; même en tenant compte de ce fait qu'elle pourrait s'étendre non seulement au chlorhydrate formé actuellement, mais en outre à une portion du chlorhydrate formé pendant les saturations précédentes. En raison de la grandeur de la chaleur dégagée, on est obligé de faire intervenir aussi un changement d'état moléculaire particulier, pour expliquer l'excès de

$$+ 28^{Cal},3 - 21^{Cal},7 = + 6^{Cal},3$$

sur la formation du chlorhydrate de camphène, mesurée d'autre part au moyen du camphène préexistant. Cet excès résulte précisément de la transformation du térébenthène en camphène. Si elle était totale, l'excès pourrait monter jusqu'à $+ 18^{Cal}$; mais une partie seulement du térébenthène se change en chlorhydrate de camphène; le surplus formant des chlorhydrates isomériques d'un type différent. Le moment où la production du chlorhydrate de camphène commence à se développer est d'ailleurs manifesté très nettement dans les expériences ci-dessus : il répond au dernier quart de la combinaison, et à un dégagement de $+ 36^{Cal},7$ dans

la première série; de $+41^{Cal},2$ dans la seconde. Ces chiffres sont voisins des $+38^{Cal},9$ obtenues par l'étude directe (chaleur de combustion) du chlorhydrate déjà formé. Cette proportion s'accroît d'ailleurs avec le temps; mais son accroissement tombe alors en dehors des mesures calorimétriques.

» L'ensemble de ces observations jette un jour nouveau sur la combinaison chimique, et sur cette vérité fondamentale que la valence ou atomicité ne préexiste pas d'une façon absolue dans les éléments ou composants d'une combinaison; mais la valence se manifeste surtout dans la combinaison accomplie et dans le type déterminé qu'elle réalise. »

PHYSIQUE. — *Recherches sur les tensions de la vapeur d'eau saturée jusqu'au point critique et sur la détermination de ce point critique.* Note de MM. L. Cailletet et E. Colardeau.

« Dans une Note récente (1), nous avons fait connaître à l'Académie une nouvelle méthode de détermination des températures et des pressions critiques. Lorsqu'on opère sur l'eau, les méthodes habituelles ne peuvent être employées à cause de l'attaque du verre, par ce liquide à haute température. La méthode que nous avons décrite permet d'opérer sans voir le liquide et, par suite, de l'enfermer dans un tube de métal très résistant. La quantité d'eau contenue dans ce tube est variable dans les diverses expériences. Elle est suffisante pour fournir de la vapeur saturée jusqu'au point critique, mais ne peut remplir totalement, par sa dilatation, l'espace qui la contient. La courbe des tensions de la vapeur saturée est toujours la même jusqu'à la température critique, quel que soit le poids de liquide. Mais, au-dessus de cette température, une courbe particulière correspond à chaque poids de liquide employé.

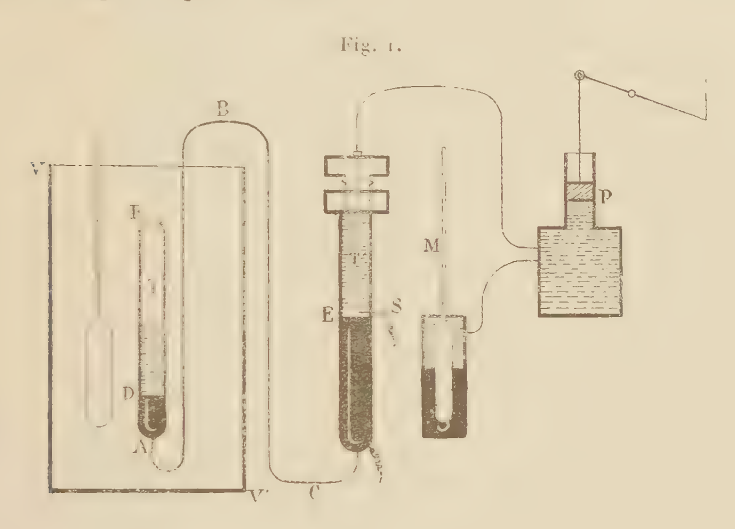
» Ainsi que nous l'avons dit, les poids variables d'eau étaient enfermés, lors de nos expériences, dans un tube d'acier relié à un manomètre. Ce tube étant chauffé dans un bain à température élevée, le manomètre donne, pour chaque température, la pression correspondante, ce qui permet de tracer la courbe des résultats en prenant comme abscisses les températures et, comme ordonnées, les pressions. Il est facile de s'assurer que toutes ces courbes coïncident jusqu'en un certain point dont l'abscisse, d'après ce

(1) *Comptes rendus*, t. CXII, p. 563; 1891.

qui précède, représente la température critique. Au delà de ce point, chaque courbe prend une direction particulière qui dépend de la quantité d'eau employée.

» Le tube d'acier T [1] (*fig.* 1) dans lequel l'eau est contenue a environ $15^{mm}$ de diamètre intérieur et une épaisseur de $5^{mm}$, suffisante pour résister à ces hautes pressions. La longueur de ce tube est de $0^{m},20$ environ : c'est cette partie de l'appareil qui est chauffée directement dans le bain VV'. La partie inférieure de ce tube est reliée par un conduit d'acier flexible ABC, à un autre tube T' également en acier et de même diamètre que T. Enfin, ce tube T' communique lui-même à un manomètre à hydrogène comprimé M et à une pompe P, permettant de refouler de l'eau dans T'.

Fig. 1.




» La pression de la vapeur dans le tube T est transmise au manomètre par l'intermédiaire de cette eau et d'une colonne de mercure qui occupe tout l'espace DABCE. Un fil de platine isolé S traverse la paroi T'; il est relié à une sonnerie électrique qui entre en jeu quand le mercure contenu en T' vient à le toucher. Ce dispositif permet, comme on va le voir, de maintenir rigoureusement constante la capacité DF réservée, dans le

[1] Nous nous attendions à être obligés de doubler intérieurement de platine le tube d'acier, à cause de la décomposition possible de l'eau par le fer à ces températures. Mais nous n'avons jamais constaté de dégagement d'hydrogène aux températures les plus élevées réalisées au cours des expériences. Sans doute il se forme sur la paroi interne du tube une mince couche protectrice d'oxyde magnétique.

tube laboratoire, au liquide et à sa vapeur. En effet, à mesure que la température s'élève et que la pression s'accroît, le mercure tend à être refoulé de T en T'. Dès que le fil de platine S, par son contact avec le mercure, fait fonctionner la sonnerie, on manœuvre très lentement le piston de la pompe à compression, de façon à ramener le mercure toujours au même niveau, indiqué par l'arrêt de la sonnerie.

» Le bain liquide, employé d'abord pour le chauffage du tube laboratoire, était le mercure. Dès nos premières expériences, nous avons constaté que son point d'ébullition est inférieur à la température critique de l'eau. Nous avons eu alors recours à un bain formé d'un mélange à parties égales de nitrates de soude et de potasse. Ce mélange, notablement plus fusible que chacun de ses éléments, est liquide à partir de 220° et permet de dépasser facilement la température de 400°. Ce bain était chauffé par plusieurs couronnes de gaz. Pour faire une observation, on réglait la flamme du gaz, de façon à obtenir une température stationnaire, et l'on agitait énergiquement le bain pour uniformiser cette température, amenant alors, par une manœuvre de la pompe, le contact du mercure en S; on lisait simultanément la pression au manomètre et la température aux divers thermomètres. Nous avons employé en même temps un thermomètre à air et deux thermomètres à mercure, construits de façon à pouvoir mesurer des températures supérieures à 400°.

» Les résultats obtenus sont consignés dans la courbe ci-jointe (*fig.* 2).

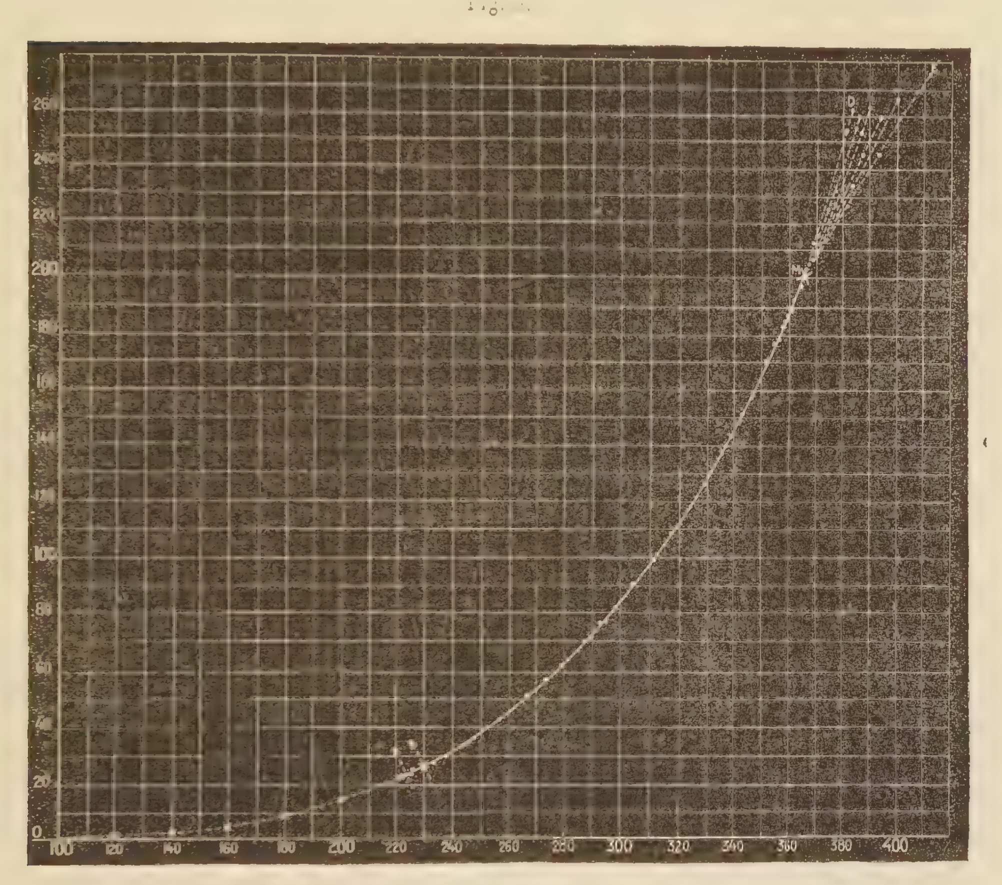
» La température à laquelle commencent nos expériences est de 224° environ; celle à laquelle Regnault s'était arrêté dans les déterminations des tensions maxima de la vapeur d'eau est de 230°. On voit que notre courbe se raccorde exactement avec celle de Regnault, et que l'intervalle AB, de 224° à 230°, est un arc commun à ces deux courbes.

» Les points qui ont servi au tracé de cette figure sont au nombre de 60 environ; ils ont été obtenus au moyen de six séries d'expériences réalisées avec autant de poids d'eau différents dans le tube laboratoire T. Les six courbes obtenues séparément dans chaque série coïncident jusqu'au point qui correspond sensiblement à l'abscisse 365°; à partir de là, les six courbes divergent nettement et chacune d'elles prend une direction particulière. Nous devons en conclure que la température critique de l'eau, déterminée par l'abscisse de ce point de divergence, est de 365°.

» Sur la figure, l'ordonnée qui correspond au même point et qui détermine la pression critique donne, pour celle-ci, la valeur de $200^{atm},5$.

» La courbe expérimentale des tensions de la vapeur saturée ainsi obtenue, il était important de la comparer aux données théoriques actuellement connues.

» On sait que divers physiciens, et en particulier Clausius, ont établi




OB, courbe de Regnault, construite jusqu'à 230°.
AM, courbe des tensions de la vapeur d'eau saturée de 223° au point critique.
M, point critique.
DME, faisceau des courbes divergentes au delà du point critique.

des formules mathématiques destinées à représenter la compressibilité de la matière sous les états liquides et gazeux ; dans un important Mémoire (¹), publié en 1881, Clausius a déduit de ces formules la loi des tensions de la

---

(¹) *Annalen der Chemie und Phys.*, nouvelle série, t. XIV, p. 279; 1881. — *Annales de Chim. et de Phys.*, 5ᵉ série, t. XXX, p. 433; 1883.

vapeur saturée d'un liquide en fonction de la température et calculé la valeur numérique de ces tensions, pour l'eau, jusqu'à 332°,5. Ses valeurs, comparées à celles de nos expériences, présentent la concordance la plus satisfaisante. Malheureusement, faute de données suffisantes, Clausius pensait que cette température de 332°,5 devait être sensiblement la température critique de l'eau. Nos résultats nous ayant montré que celle-ci est de 365°, nous avons calculé, pour la fonction de Clausius, les valeurs des coefficients numériques, qui sont la conséquence de cette nouvelle donnée. Les résultats calculés après cette modification continuent à s'accorder, jusqu'au point critique, avec notre courbe expérimentale.

» Sur la *fig.* 2 ci-jointe, il serait impossible, avec l'échelle adoptée, de tracer séparément la courbe théorique auprès de la courbe expérimentale, car toutes deux seraient comprises dans l'épaisseur du trait du dessin ([1]).

» M. Bertrand a également proposé ([2]) une forme de fonction destinée à représenter la loi des tensions de la vapeur saturée. En calculant, d'après nos résultats, les coefficients numériques de cette formule pour l'eau, nous avons obtenu également la meilleure concordance.

» Cette formule, d'un emploi facile et rapide, est assez simple pour être reproduite ici : T est la température absolue, P la tension de la vapeur saturée correspondante en atmosphères et G une constante :

$$P = G \frac{T^{57,074}}{(T + 127)^{59,372}}, \qquad \log G = 14,00527.$$

» Ces expériences ont été commencées au laboratoire de Physique, à l'École Normale supérieure, au mois de février 1890. Bien qu'elles aient été terminées au mois de mai de la même année, nous avons cru devoir en différer la publication. Nous avons, en effet, mesuré nos pressions à l'aide d'un manomètre à hydrogène comprimé; or, l'emploi d'un tel instrument comporte un certain nombre d'erreurs ou d'incertitudes ([3]).

---

([1]) La fonction de Clausius qui résulte de considérations assez compliquées, n'est pas susceptible d'être résumée sous une forme simple; nous ne pouvons donc la reproduire ici.

([2]) J. Bertrand, *Thermodynamique*, Chap. IX; Paris, 1887.

([3]) Les manomètres à gaz comprimés perdent rapidement leur sensibilité à mesure que la pression s'élève. Nous avons évité cet inconvénient en employant successivement des tubes gradués de même longueur et de même diamètre, soudés à des réservoirs de dimensions variables. Le premier tube de la série donnant la mesure des pressions de $0^{atm}$ à $50^{atm}$ avec l'approximation désirée, le second les donne avec la même approximation de $50^{atm}$ à $100^{atm}$, et ainsi de suite.

Nous avons dû attendre, pour la publication des résultats numériques définitifs, la possibilité d'étalonner directement nos appareils au moyen du manomètre à air libre de la tour Eiffel.

» Les nombres que nous donnons plus haut sont ceux de nos premières expériences corrigés d'après cet étalonnage ([1]).

» Nous avons appris tout récemment ([2]) que M. Battelli a présenté à l'Académie des Sciences de Turin, pendant l'année 1890, une série de recherches sur le point critique de l'eau. La publication de notre travail ayant dû, comme nous venons de le dire, être différée pendant un temps assez long, nous avions cru devoir déposer, entre les mains de M. le Président de l'Académie, à la date du 23 juin 1890, un pli cacheté, contenant la description de notre méthode, le dessin de nos appareils et les résultats provisoires de nos expériences. Bien que la méthode que nous avons employée soit entièrement différente de celle de M. Battelli et nous ait permis de déterminer, outre le point critique de l'eau, la courbe complète des tensions de la vapeur saturée, travail qui n'avait pas été fait jusqu'ici, nous prions M. le Président de vouloir bien ouvrir notre pli cacheté et d'en donner connaissance à l'Académie à cause de la presque coïncidence des dates de ces Mémoires, celui de M. Battelli précédant le nôtre de quelques jours seulement. »

Le pli cacheté, déposé par MM. Cailletet et Colardeau le 23 juin 1890 et inscrit sous le n° 4559, est ouvert en séance par M. le Président de l'Académie. Il contient une Note ayant pour titre : *Détermination de la température critique de l'eau. Mesure des tensions de la vapeur saturée jusqu'à cette*

---

([1]) Avant de procéder à cet étalonnage, nous avons voulu faire une dernière vérification de la bonne installation des règles graduées, qui servent à connaître le niveau du mercure dans le manomètre de la tour. On comprend, en effet, que c'est là l'élément principal de l'exactitude de l'appareil.

Pour obtenir cette vérification, nous nous sommes servis d'un fil d'acier tendu verticalement par un poids insuffisant pour donner à ce fil un allongement appréciable. Ce véritable fil à plomb a été suspendu en différents points de la tour, vis-à-vis de la graduation de nos échelles, de façon à descendre jusqu'au niveau du laboratoire. L'évaluation de la longueur de ce fil, soumis à la même tension que dans la position verticale, a été faite le long d'une base horizontale de $20^{m}$ mesurée avec grand soin. Les résultats très concordants obtenus confirment l'exactitude de l'installation des règles. En particulier, pour le niveau de la deuxième plate-forme, qui correspond à peu près aux pressions réalisées dans nos expériences, les écarts de niveau ne dépassent pas $12^{mm}$.

([2]) *Journal de Physique*, 2e série, t. X, p. 135; 1891.

*température*. La méthode employée, le dessin des appareils et les résultats sont conformes à la Communication précédente.

PHYSIQUE DU GLOBE. — *Sur l'analyse de la lumière diffusée par le ciel.* Note de M. A. CROVA.

« Dans un travail précédent, j'ai donné [1] les résultats de mes premières recherches sur ce sujet, exposé la méthode d'observation et discuté les courbes obtenues; dans cette Note, je résume la discussion des résultats auxquels m'a conduit la méthode de calcul que j'ai adoptée, et la comparaison des observations de 1890 avec celles faites antérieurement en France et à l'étranger.

» La formule de lord Rayleigh, déduite de la théorie de Stokes [2], est

[illegible]

dans laquelle $i$ est l'intensité de la lumière diffractée par un point du ciel, N le nombre de particules diffringentes contenues dans l'unité de volume d'air, $a$ l'amplitude de la vibration incidente de longueur d'onde $\lambda$, et $p$ un facteur constant pour tous les $\lambda$.

» La plupart de mes observations ne pouvant se calculer par cette formule, j'ai cherché la cause du désaccord.

» La formule $\frac{1}{\lambda^4}$ est basée sur l'hypothèse que le nombre N de corpuscules contenus dans l'unité de volume d'air est sensiblement le même pour toutes les dimensions de ceux-ci; elle ne sera donc vérifiée que si cette hypothèse est réalisée.

» Si l'on assimile les corpuscules à des globules sphériques de densité D et de rayons $r$ différents, tombant dans un milieu de densité $\rho$, ils prendront, au bout d'un temps très court, une vitesse constante de chute dans le milieu résistant, donnée par la formule

$$v = \sqrt{\frac{gDr}{\gamma\rho}},$$

$\gamma$ étant un facteur qui dépend de la nature du milieu.

---

(1) *Comptes rendus*, t. CIX, p. 493; et *Annales de Chimie et de Physique*, 6e série, t. XX, p. 480.

(2) *Phil. Mag.*, 4e série, t. XLI, p. 107 (1871).

» Dans l'air, on aurait

$$V = A\sqrt{r}.$$

» Si, à l'origine, les particules diffringentes, en nombre égal pour toutes les dimensions du même ordre que les $\lambda$ de la lumière incidente, sont uniformément réparties dans l'unité de volume d'air et abandonnées à elles-mêmes, elles prendront des vitesses différentes suivant leurs dimensions, et l'on peut supposer que, lorsque le régime sera établi, le nombre contenu dans l'unité de volume varie, pour chaque dimension de particules, en raison inverse de sa vitesse; dans ce cas, on aurait

$$N = \frac{B}{\sqrt{r}}.$$

» Donnons à $r$ les valeurs relatives extrêmes 1 et 2 qui correspondent sensiblement aux dimensions des particules qui diffractent plus spécialement les $\lambda$ extrêmes du spectre; pour le rouge extrême, $N = \frac{B'}{\sqrt{r}}$ et pour le violet extrême $N' = B'$.

» Il faudrait donc, dans la formule précédente, remplacer N par $\frac{N}{\sqrt{r}}$ ou par $\frac{N'}{\sqrt{\lambda}}$, et la formule deviendrait

$$i = \frac{N'}{\sqrt{\lambda}}\frac{D}{\lambda^4} = \frac{K}{\lambda^{4,5}}.$$

» En réalité, on pourra faire plusieurs hypothèses sur ce mode de distribution : $\frac{N'}{\sqrt{\lambda}}$ serait remplacé par $N' f(\lambda)$, la fonction de $\lambda$ dépendant d'une certaine puissance de la vitesse, et, par suite, des dimensions des molécules.

» J'ai donc arbitrairement modifié l'exposant de $\lambda$, de manière à faire concorder les résultats de l'observation avec la formule $\frac{K}{\lambda^n}$.

» Soit B l'intensité de la lumière bleue diffusée par le ciel, et S l'intensité de la lumière solaire incidente; faisons de plus égale à 100 la valeur de $\frac{B}{S}$ pour $\lambda = 565$; on aura

$$\frac{B}{S} = \frac{K}{\lambda^n}, \qquad 100 = \frac{K}{565^n}, \qquad \text{d'où} \qquad \frac{B}{S} = 100\left(\frac{565}{\lambda}\right)^n,$$

$n$ étant un coefficient qui se calcule au moyen des valeurs de $\frac{B}{S}$ correspondant à des valeurs déterminées de $\lambda$.

» En différentiant, on obtient

$$\tang\alpha = -100n\frac{565^n}{\lambda^{n+1}}$$

et, pour l'ordonnée commune $= 100$ qui correspond à $\lambda = 565$,

$$\tang\alpha_1 = -\frac{100}{565}n:$$

$n$ serait donc proportionnel au coefficient angulaire au point d'intersection de toutes les courbes que l'on obtient en faisant varier $n$, c'est-à-dire à l'inclinaison de la courbe en ce point.

» J'ai comparé les résultats calculés par les formules $\frac{1}{\lambda^4}$ et $\frac{1}{\lambda^{4,5}}$ avec ceux des observations de lord Rayleigh, en Angleterre [1], et de Vogel [2], à Potsdam, ainsi qu'avec quelques-uns des résultats de mes observations à Montpellier.

» Pour cela, j'ai construit les courbes de ces observations et j'ai déterminé les valeurs des ordonnées correspondant à

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| $\lambda$......... | 635 | 600 | 565 | 530 | 510 |

et j'ai tracé une nouvelle courbe pour laquelle l'ordonnée correspondant à $\lambda = 565$ a été faite arbitrairement $= 100$.

» Pour la série de M. Vogel, qui donne, non $\frac{B}{S}$, mais $\frac{B}{P}$, c'est-à-dire le rapport d'intensité de la lumière du ciel à celle du pétrole, j'ai divisé les rapports $\frac{B}{P}$ par ceux de $\frac{S}{P}$, ou de l'intensité de la lumière solaire au pétrole pour les divers $\lambda$ trouvés par M. Vogel, ce qui m'a donné les valeurs correspondantes de $\frac{B}{S}$, et j'ai ramené la courbe à celle qui correspond à une

(1) *Phil. Mag.*, 4e série, t. XLI, p. 107.
(2) *Berl. Monatsberichte*, p. 801-811.

ordonnée = 100 pour $\lambda = 565$. Toutes ces courbes sont ainsi comparables :

| $\lambda$. | 635. | 600. | 565. | 530. | 510. |
|---|---|---|---|---|---|
| $100\left(\frac{565}{\lambda}\right)^4$ ........................ | 62,68 | 78,63 | 100 | 128,1 | 150,6 |
| $100\left(\frac{565}{\lambda}\right)^{4,5}$ ........................ | 49,73 | 69,73 | » | 146,7 | 180,7 |
| $100\frac{B}{S}$ (Angleterre) .................. | 58,59 | 78,55 | » | 130,3 | 151,4 |
| $100\frac{B}{S}$ (Potsdam) ............... .... | 63,00 | 76,00 | » | 126,0 | 146,0 |
| $100\frac{B}{S}$ Montpellier, moy. de janv. 1890.. | 58,30 | 76,47 | » | 141,1 | 180,8 |
| $100\frac{B}{S}$ Montpellier, moyenne de 1890... | » | 71,31 | » | 130,0 | » |

» On voit, à la simple inspection de ce Tableau :

» Qu'en Angleterre le bleu du ciel observé par lord Rayleigh est plus saturé que celui qui a été observé à Potsdam par M. Vogel ; il s'accorde assez avec la loi $\frac{1}{\lambda^4}$ tout en donnant un bleu un peu plus foncé ;

» 2° Que le bleu du ciel observé à Montpellier, pendant le mois de janvier 1890, est plus profond que ceux qui ont été observés en Angleterre et en Allemagne, et qu'il se rapproche davantage de la loi $\frac{1}{\lambda^{4,5}}$.

» Voici, comme exemple de l'application de cette méthode, les formules qui donnent la valeur de $100\frac{B}{S}$ pour trois observations faites par M. Houdaille et moi au sommet du mont Ventoux :

| | | |
|---|---|---|
| 3 août 1889, 10$^h$.40$^m$ ....... | $\frac{B}{S} = 100\left(\frac{565}{\lambda}\right)^{5,75}$ | Ciel d'un bleu pur. |
| 3 août 1889, 10.20 ....... | $\frac{B}{S} = 100\left(\frac{565}{\lambda}\right)^{2,55}$ | Ciel d'un bleu pur. |
| 3 septembre 1889, 9.40 ....... | $\frac{B}{S} = 100\left(\frac{565}{\lambda}\right)^{6,44}$ | Ciel d'un bleu profond. |

» Les différences entre les valeurs trouvées et calculées sont de l'ordre des erreurs que l'on peut commettre dans les observations photométriques ; elles sont quelquefois augmentées par suite de la variabilité extrême de la teinte bleue du ciel, sous l'influence des causes les plus insignifiantes en apparence. »

GÉOLOGIE. — *De l'âge relatif du gisement quaternaire du mont Dol (Ille-et-Vilaine)*; par M. SIRODOT.

« J'ai l'honneur de communiquer à l'Académie les résultats des recherches entreprises dans le but de déterminer, autant que possible, l'âge relatif du gisement du mont Dol.

» Ce gisement est situé au pied du mont, du côté sud, dans une petite anse formée par le prolongement d'une courte arête dans la direction du sud-est. Il est compris dans un sédiment d'origine marine affectant la disposition d'un talus appuyé contre des escarpements granitiques.

» Les nombreux débris d'animaux mélangés aux objets de l'industrie humaine ne sont pas distribués irrégulièrement dans toute l'épaisseur du talus, mais suivant trois couches, parallèles entre elles et à l'inclinaison du talus, caractérisées par la présence de blocs granitiques. C'est presque exclusivement entre ces blocs que les objets ont été recueillis; toutes les autres parties du sédiment se sont toujours montrées très pauvres.

» Du relevé des coupes poussées à fond, il résulte qu'une première couche de blocs occupe la base du talus, qu'une seconde se trouve vers les deux cinquièmes de l'épaisseur, qu'enfin la troisième et dernière est superficielle. Dans le voisinage des escarpements, la masse de blocs est continue.

» Le sol sur lequel repose le sédiment marin a été découvert trois fois sur une étendue de près de $20^{mq}$ pour en faire l'étude dans tous ses détails.

» La surface en est sensiblement plane et offre une couche superficielle formée de sable et d'un limon noirâtre, dans laquelle les fragments de silex sont si nombreux, qu'on en compte environ 140 par mètre carré; ils sont mélangés de petits fragments d'os brisés, de bois de cerf; quelques-uns des fragments d'os sont fortement carbonisés. Au-dessous se trouve, sur une épaisseur d'environ $1^{m},70$, un gravier d'eau douce en grande partie schisteux et reposant sur un schiste azoïque adossé à la masse granitique.

» Ces observations conduisent à penser qu'au pied des escarpements granitiques, se trouvait une petite pièce d'eau dont le fond limoneux a été mélangé de débris de diverse nature; et cette manière de voir est confirmée par d'autres observations qui attestent la présence d'un courant d'eau qui courait à la surface du sédiment marin, pendant la formation du talus. Il y avait, en effet, dans la direction du sud-est : à la surface, une bande de

sable fin, lavé, d'un aspect blanc contrastant avec la couleur grise de la masse; et, dans presque toute la masse, un nombre incalculable de petites coquilles terrestres parmi lesquelles dominait le *Pupa muscorum* (Maillot).

» Les objets recueillis sont donc antérieurs à la formation du sédiment marin, dans lequel ils sont inclus; ils sont distribués entre des blocs et fragments de granite; enfin, un grand nombre d'os volumineux sont en partie ou totalement écrasés. De cet ensemble d'observations il résulte que tous ces objets ont été rassemblés dans les escarpements des rochers, avant que les flots de la mer soient venus les battre et provoquer leur écroulement.

» Ces escarpements ont donc été habités par une famille humaine qui y avait établi ses foyers. Sa résidence paraît y avoir été de longue durée, si l'on en peut juger par la quantité de cendres accumulées entre les rochers et au pied même des escarpements; on peut, sans exagération, évaluer à $10^{mc}$ la masse de cendres déplacées pendant la dernière année de l'exploration du gisement. L'homme contemporain du Mammouth, habitant le mont Dol, a dû fuir devant l'envahissement de la mer.

» Le talus de sédiment marin est relevé d'environ $12^{m}$ au-dessus du niveau moyen actuel de la mer. Il est recouvert par un dépôt d'une composition d'un intérêt tout particulier : une masse sablonneuse résultant de la désagrégation des couches granitiques superficielles, dans laquelle se trouvent inclus des blocs à surfaces parallèles de $15^{cm}$ à $30^{cm}$, exceptionnellement $35^{cm}$ d'épaisseur, identiques aux dalles superposées que forment les hauts escarpements des flancs et du sommet du mont.

» Il était indispensable de suivre cette couche superficielle aussi loin que possible. Deux séries de puits ont été creusées : la première dans la direction nord-sud; la seconde dans la direction du thalweg indiquée par le courant d'eau douce dont il a été question plus haut, qui traverse obliquement le talus marin dans la ligne du sud-ouest.

» Dans la direction du nord-sud :

» 1° Un premier puits a fait reconnaître que le talus marin, à la distance de $40^{m}$ des escarpements, était réduit à une épaisseur de $0^{m},30$, était dépourvu de blocs provenant des éboulements ou n'en présentait plus que de rares échantillons;

» 2° Un second puits, à la distance de $200^{m}$, a mis en évidence une difficulté insurmontable : il n'a pas été possible de descendre au-dessous de $3^{m},50$, le fond mouvant conservait le même niveau;

» 3° Un troisième puits, à la distance de $80^{m}$, a fait constater la dispa-

rition du talus marin et la continuation de la couche sablonneuse renfermant les dalles régulièrement superposées sur une épaisseur de $0^m,60$ à $0^m,75$ et reposant sur les roches de quartzite qui forment le fond de la vallée et ses limites sous les murs de la ville de Dol.

» 4° Un quatrième puits, à la distance de $130^m$, a permis de reconnaître la continuation de la couche sablonneuse avec dalles de recouvrement ; mais il n'a pas été possible d'arriver jusqu'au quartzite qui constituait le fond du puits n° 3; un éboulement s'est produit pendant qu'on cherchait à dégager les dalles du dernier rang.

» Deux puits creusés dans la direction du thalweg ont donné des résultats analogues, avec cette seule différence que le talus marin s'est étendu plus loin, offrant dans sa partie inférieure une quantité considérable de coquilles du *Cardium edule*.

» Ces recherches, entravées par de grandes difficultés, ont démontré que la couche sablonneuse avec dalle granitique superposée s'étend au-dessous des terrains récents, constituant les marais actuels mis en culture sur une grande partie de leur étendue, principalement dans la direction de la mer.

» La couche sablonneuse avec dalles granitiques ne peut être expliquée que par un phénomène de glissement et probablement à la surface de la glace ou de la neige durcie.

» D'un autre côté, le sol du gisement est relevé de $12^m$ environ au-dessus du niveau moyen actuel de la mer. Or il y a un mouvement du sol qui a relevé les côtes du Danemark et qui paraît s'être produit entre les deux *minima* de températures reconnus pendant la période glaciaire.

» Enfin, au mont Dol, c'est le Mammouth qui domine, tandis que le Renne (*Cervus tarandus*) n'existe qu'à l'état de trace.

» Toutes ces considérations me conduisent à penser que les débris accumulés au mont Dol remontent à une époque antérieure au mouvement qui, dans les temps quaternaires, a relevé les côtes de certaines régions de la mer Baltique.

» Le mode de formation des terrains récents du marais se rattache intimement à l'étude du gisement et fera l'objet d'une nouvelle Communication. »

VITICULTURE. — *Note de M.* **Marès** *accompagnant la présentation d'un Ouvrage « Sur les Cépages de la région méridionale de la France ».*

« J'ai l'honneur de présenter à l'Académie les deux premières livraisons de l'Ouvrage que je publie actuellement « Sur les Cépages de la région méridionale de la France ».

» L'Ouvrage entier comporte trois livraisons et 30 grandes planches coloriées, dessinées d'après nature, figurant les cépages principaux de la région. J'espérais pouvoir le présenter moi-même, complètement fini, à l'Académie dans le courant du mois de mai; mais des lenteurs survenues dans le tirage du texte et des planches m'obligent à ajourner la fin de cette publication au mois de juin prochain.

» Dans tous les cas, je n'ai pas voulu tarder davantage à soumettre à l'Académie les deux premières Parties de mon travail, dans lesquelles sont exposées la situation actuelle de notre viticulture méridionale, après les ravages et la destruction presque totale que lui ont fait subir l'invasion du phylloxera, et ensuite celle des maladies cryptogamiques.

» Avant d'aborder l'étude de nos cépages français méridionaux, j'ai dû examiner les moyens de défense et de reconstitution de nos vignobles, et, dans ce but, après avoir indiqué l'usage des insecticides, l'emploi de la submersion et la plantation des terrains de sable, moyens qui ne s'appliquent qu'à des surfaces relativement limitées, traiter la question de la reconstitution par les vignes américaines, dont le caractère est beaucoup plus général. C'est ainsi que j'ai examiné les différentes espèces de ces vignes, soit pour leur production directe, soit comme porte-greffes de nos cépages français.

» J'ai fait voir que, dans l'état actuel de nos connaissances, le problème de la reconstitution des vignobles détruits par le phylloxera se résout de la manière la plus satisfaisante et la plus générale par la méthode adoptée dans l'Hérault, centre de la région, et ensuite par les autres départements; méthode qui consiste à planter les cépages américains, les moins attaqués par le phylloxera, ceux qui en sont en quelque sorte indemnes, et qui végètent vigoureusement dans les terrains auxquels on les destine; et à les greffer en cépages français, soit sur place si la vigne américaine a été plantée sur place, soit en pépinière, si elle a été mise préalablement en pépinière pour être ensuite transplantée l'année suivante après avoir été

greffée. L'Hérault comporte déjà environ cent trente mille hectares de vignes reconstituées ou replantées par ce procédé, et depuis 1884, soit depuis huit ans, en y comprenant l'année 1891, la replantation des vignes dans ce seul département est faite à raison de quatorze à quinze mille hectares par an. Si elle se continue encore sur la même échelle pendant six ans, la reconstitution, en surface, de l'ancien vignoble détruit par le phylloxera sera complète, et atteindra environ deux cent vingt mille hectares. Quant à la production de cet immense vignoble d'un seul département de la région, on peut estimer que, en dehors des fléaux naturels qui peuvent sévir sur la vigne, son augmentation annuelle peut s'élever de cinq cent à six cent mille hectolitres, et se prolonger pendant une durée de huit années environ. La production de l'Hérault pourrait alors revenir au chiffre de dix millions d'hectolitres de vin. Elle est actuellement de la moitié environ. De pareils résultats, dus à un ensemble de travaux scientifiques et pratiques sur la vigne et sur les fléaux par lesquels elle est attaquée, sont un exemple éclatant qui sera certainement suivi partout où il y aura des vignes phylloxérées à reconstituer.

» Les divers détails de cette reconstitution sont exposés dans les Chapitres des deux premières livraisons : *Espèces américaines employées pour la reconstitution des vignobles de la région méditerranéenne de la France; sols qui conviennent aux vignes américaines. Résistance des vignes américaines. Choix des cépages à planter. Greffage de la vigne*, etc.

» Étudiant ensuite la région méridionale de la France au point de vue de la culture de la vigne, j'ai examiné les cépages de la région et leur origine, en donnant au mot *cépage* la signification de variété de vigne dérivant d'une même espèce, et j'ai indiqué les raisons qui m'ont conduit à adopter l'opinion des botanistes qui considèrent, malgré les différences considérables qu'ils présentent entre eux, les cépages de l'ancien monde, et plus particulièrement ceux de l'Europe et du bassin de la Méditerranée, comme dérivant d'une seule espèce : la *Vitis vinifera* de Linné.

» Étudiant les modes de transformation de la vigne sous l'influence du climat, du sol, de la culture, de sa reproduction et de sa multiplication par semis, par hybridation de cépage à cépage, par segmentation, j'ai fait voir que le nombre des variétés de vignes est virtuellement infini, ainsi que l'avaient déjà constaté les anciens et notamment Virgile dans ses *Géorgiques*, en parlant de la vigne cultivée de son temps; mais que les bonnes variétés se maintenant depuis des siècles, sans altération, grâce à une sélection continuelle et à des soins culturaux soutenus, le nombre de celles

qui sont adoptées par la viticulture se limitent d'elles-mêmes dans la pratique, les meilleures faisant abandonner les moins bonnes.

» La fin de la deuxième livraison et la troisième tout entière sont consacrées à l'étude des cépages divisés en tribus, à leur origine, à leur description, leur culture, leur vinification quand ils sont destinés à la production du vin.

» J'ai apporté tous mes soins à établir la synonymie des cépages que j'ai décrits et mentionnés. C'est une des difficultés de la viticulture dans toutes les régions viticoles et plus particulièrement dans notre région de la France méridionale, la plus riche de toutes; mais je crois que, pour elle, cette difficulté est à peu près résolue. Possédant depuis longtemps une collection de vignes que j'ai réussi à défendre contre le phylloxera, et dans laquelle j'ai pu réunir les cépages de la région, j'ai cherché à conserver ceux qui ont une valeur réelle, sauvant ainsi un certain nombre d'entre eux du naufrage que leur aurait fait subir la destruction de nos anciens vignobles.

» J'ai laissé en dehors du cadre que je me suis tracé les recherches qui sont faites actuellement, pour doter la viticulture de variétés nouvelles assez résistantes au phylloxera pour éviter l'opération de la greffe, et donnant des fruits susceptibles d'être comparés à ceux des cépages qui peuplent encore nos vignobles. Il faut encourager ces travaux, qui, s'ils réussissent, peuvent avoir de très féconds résultats; mais l'expérience et le temps peuvent seuls en démontrer la valeur.

» Je me suis borné actuellement à mettre en évidence les moyens certains par lesquels nous sommes arrivés à sortir de la crise si ruineuse, occasionnée par la destruction de nos vignobles, et à conserver les cépages qui en font la supériorité et la richesse. »

PHYSIOLOGIE. — *Sur la détermination exacte du pouvoir glycolytique du sang.* Note de MM. R. LÉPINE et BARRAL.

« A un gros chien *à jeun* depuis un certain temps on retire simultanément environ 80gr de sang par chacune des deux artères fémorales. Le sang qui s'écoule du côté A tombe dans une capsule à demi immergée dans de l'eau glacée; on le défibrine par le battage et on le filtre sur un linge stérilisé. 40gr sont aussitôt versés dans du sulfate de soude à 90° C., au moins, pour détruire le ferment glycolytique (voir *Comptes rendus*, séance du

23 juin 1890), et 40gr dans un ballon qu'on porte immédiatement au bain-marie à 39° C. On l'y laisse une heure, puis on verse le sang dans du sulfate de soude à 90° C., au moins.

» Le sang qui coule de l'artère B tombe directement dans un flacon, préalablement pesé, renfermant du sulfate de soude à 90° C., au moins, et dans un ballon contenant du sable de Fontainebleau stérilisé et immergé dans le bain-marie à 39° C. On l'agite fortement pendant quelques minutes de façon à le défibriner d'une manière *bien complète*, et on le laisse une heure à cette température. Au bout de ce temps, on le verse dans du sulfate de soude à 90° C., au moins.

» Voici les résultats que donne le dosage du sucre pour 1000gr de sang : 1° dans le sang A préalablement défibriné; 2° dans le sang B. Il est à noter que les chiffres suivants sont une moyenne d'un grand nombre d'expériences, d'ailleurs parfaitement concordantes :

| | Immédiatement. | Après une heure. | Perte pour 100. |
|---|---|---|---|
| | gr | gr | |
| A.................. | 1,05 | 0,80 | 24 |
| B.................. | 1,07 | 0,72 | 33 |

» La différence 0gr,02 des chiffres 1,05 et 1,07 pourrait passer pour une erreur de dosage. Nous la croyons, cependant, bien réelle, et nous pensons qu'elle reconnaît pour cause la perte d'une petite quantité de sucre pendant la durée du battage, de la filtration, etc. Quant à la différence que présentent les deux sangs au bout d'une heure, elle s'explique par le fait que B n'a été privé d'aucune de ses parties constituantes, tandis que A, préalablement défibriné, a perdu, outre sa fibrine, un certain nombre de globules blancs qui, d'après nos observations microscopiques, restent inclus dans son intérieur. Or, il résulte de nos recherches antérieures (*Revue scientifique*, 28 février 1891, p. 273) que le ferment glycolytique est renfermé dans les globules blancs. Il est donc naturel que le sang défibriné soit moins riche en ferment glycolytique que le sang *entier*.

» Si l'on fait macérer la fibrine tout à fait fraîche, extraite d'une quantité donnée de sang, dans un peu d'eau sucrée, à la température de 39° C., on trouve que le pouvoir glycolytique de cette fibrine est précisément égal à la différence existant entre le pouvoir glycolytique du sang dont elle est extraite et celui de la même quantité de sang entier.

» La conséquence de ces faits, que nous avons constatés dans un grand nombre d'expériences, est que, pour déterminer d'une manière tout à fait

exacte la teneur d'un sang en ferment glycolytique, il ne faut pas le défibriner préalablement (autrement on commettra une erreur en moins qui pourra être d'un dixième environ), mais bien procéder, ainsi que nous l'avons indiqué, avec le sang B. Nous insistons sur la nécessité d'agiter très fortement le sang contenu dans le ballon; car si on le laisse se coaguler en gros caillots, bien qu'*entiers* en fait, il perd, en une heure, moins de sucre que le sang préalablement défibriné. Cela se comprend facilement en songeant que dans ce cas les globules blancs sont emprisonnés au sein d'une masse très considérable, et que, par conséquent, le ferment ne peut diffuser d'une manière complète.

» Même en suivant rigoureusement la méthode ci-dessus indiquée, on n'arrivera pas à connaître exactement le pouvoir glycolytique du sang, si le chien a été préalablement bien nourri. Dans ce cas, en effet, il peut renfermer du glycogène en quantité assez abondante pour que la production d'une quantité relativement considérable de sucre, dans les premiers instants qui suivent la saignée, vienne fausser les résultats. Dans une prochaine Note nous donnerons la preuve de la réalité de cette *glycogénie hématique*, que Claude Bernard ne paraît pas avoir soupçonnée. »

## MÉMOIRES PRÉSENTÉS.

M. **Eug. Ferron** soumet au jugement de l'Académie, par l'entremise de M. Daubrée, un Mémoire intitulé : « Essai d'une théorie mathématique sur les fractures terrestres et les diaclases artificielles ».

(Renvoi à l'examen de M. Maurice Lévy.)

M. **S. Altaras** adresse un Mémoire ayant pour titre : « Moteur fluidostatique à force facultativement progressive ».

(Renvoi à la Section de Mécanique.)

M. **E. Delaurier** adresse une Note sur la navigation aérienne.

(Renvoi à la Commission des Aérostats.)

M. **Pigeon** adresse une Note « Sur les inhalations d'air ozonisé ».

(Commissaires : MM. Bouchard, Verneuil.)

## CORRESPONDANCE.

M. le **Secrétaire perpétuel** appelle l'attention de l'Académie sur les Rapports présentés à la Chambre de Commerce de Lyon, par la Commission administrative, sur les travaux du laboratoire d'études de la soie.

ASTRONOMIE. — *Observation du passage de Mercure sur le disque du Soleil le 9 mai 1891, faite avec l'équatorial de Plœssl à l'Observatoire national d'Athènes.* Note de M. **D. Eginitis**, présentée par M. E. Mouchez.

« L'observation du passage de Mercure sur le disque du Soleil a été favorisée, à Athènes, par un temps assez beau. Au moment du lever du Soleil, presque tout le ciel, et particulièrement l'horizon oriental, est parsemé de légers cirrus; l'image du Soleil est pourtant très peu ondulante, mais le contour de Mercure très mal défini. Quelques minutes après le lever du Soleil, les nuages disparaissent presque complètement à l'est, et l'image de la planète paraît plus nettement tranchée; fort heureusement, l'atmosphère est parfaitement tranquille. Le Soleil s'est dégagé déjà complètement des nuages; son bord est excessivement peu ondulant et ses taches sont très nettes et bien calmes. L'image de Mercure est très nette, d'une teinte bien noire et uniforme depuis le centre jusqu'aux bords qui paraissent bien tranchés sans aucune auréole; le disque de Mercure paraît un peu plus noir que les centres des taches solaires.

» L'image de Mercure devient de plus en plus nette à mesure que le Soleil s'élève au-dessus de l'horizon. Je distingue que sa teinte n'est plus, comme tout à l'heure, parfaitement uniforme, mais un peu moins noire vers les bords. Malheureusement, quelques nuages passent devant le disque solaire et l'image de Mercure devient assez ondulante.

» $10^m$ avant la sortie interne, les nuages disparaissent complètement, et l'on voit avec une netteté extraordinaire les bords de la planète; le disque de Mercure paraît beaucoup plus noir que tout à l'heure; l'image de la planète paraît bien nettement frangée aux bords.

» Mercure se rapproche de plus en plus du bord solaire; un filet lumineux subsiste entre les deux bords de la planète et du Soleil, sans présenter aucun autre phénomène remarquable.

» Le filet lumineux diminue graduellement et se rompt instantanément; je n'ai pas vu le phénomène de la goutte noire.

» Voici l'instant de rupture du filet lumineux :

Sortie interne............ $18^h 17^m 20^s$ (temps moyen d'Athènes)

» L'échancrure du bord solaire diminue de plus en plus; je ne distingue aucun phénomène lumineux pendant la sortie de la planète. Les ondulations du bord du Soleil étant presque insensibles, j'ai pu estimer le moment de la sortie externe presque avec la même précision que celui de la sortie interne.

» Voici le temps de la disparition totale de l'échancrure :

Sortie externe............. $18^h 22^m 0^s$ (temps moyen d'Athènes)

» La détermination du temps et la marche de la pendule ont été obtenues, avec toute l'exactitude possible, à l'aide de notre cercle méridien; le chronomètre que nous avons employé a été comparé plusieurs fois à la pendule méridienne avant et après l'observation. »

ASTRONOMIE. — *Les conditions atmosphériques de Greenwich par rapport à la question de l'heure universelle.* Note de M. **Tondini**.

« Bien que le méridien initial puisse être fixé par sa distance aux observatoires existants (ainsi qu'on a fait pour celui de Jérusalem-Nyanza, déjà repéré à 120 observatoires, dont on a présenté la liste destinée à être envoyée aux puissances), tout suggère qu'on le choisisse de manière à pouvoir, au moins, être fixé aussi par un observatoire situé en de favorables conditions atmosphériques, et qu'il offre le plus possible d'avantages sur son parcours. C'est en vue de cette double considération que l'Italie s'abstient d'appuyer le choix de Greenwich et qu'elle propose, pour fixer l'heure universelle, celui de Jérusalem-Nyanza, le *statu quo* devant être garanti dans la Marine, dans l'Astronomie et dans la Topographie.

» Les conditions atmosphériques du point où s'élèverait, ou pourrait s'élever, l'observatoire fixant l'heure universelle ont paru, même à la conférence de Washington, si importantes, qu'on y a relevé celles où se trouve l'Observatoire de Paris comme n'étant pas assez favorables (*Procès-Verbaux*, p. 41-42). Si donc on y a cru, par erreur, que celles de Greenwich le sont davantage, cette erreur elle-même prouve la portée que la conférence atta-

chait auxdites conditions. Or, voici quelques données empruntées aux documents officiels de l'observatoire de Greenwich.

» La moyenne de l'état nébuleux, 0 indiquant un ciel pur et 10 un ciel très chargé, y a été : en 1886, de 6,8 ; en 1887, de 6,5 ; en 1888, de 7,2.

» Le nombre de jours pluvieux a été : en 1886, de 163; en 1887, de 143; en 1888, de 165.

» Sur les 4454 heures pendant lesquelles le soleil se trouve chaque année plus de 5 degrés au-dessus de l'horizon de Greenwich (4464,9 dans les bissextiles), on a eu : en 1866, 1229,2 ; en 1887, 1406,9; en 1888 (biss.), 1068,1 heures pendant lesquelles il a assez brillé pour laisser trace sur l'appareil de l'observatoire.

» Aussi il résulterait, de la comparaison avec toutes les autres stations météorologiques, qu'en l'année 1889 l'état nébuleux de Greenwich aurait plutôt augmenté.

» Voilà pourquoi si, dans l'état actuel de l'Astronomie, les instruments de précision et les calculs suppléent si bien à l'état du ciel, que les éphémérides nautiques ne s'en ressentent nullement, il faudrait d'autant plus en tenir compte quand il s'agit de fixer l'heure universelle, que nul ne peut prévoir toutes les applications que l'unification dans la mesure du temps pourrait avoir à l'avenir.

» Quant au méridien de Jérusalem-Nyanza, l'Italie en soumet le choix à la considération des puissances, vu que soit l'altitude (779$^{m}$), soit la latitude de Jérusalem (31° 46′ 30″ N.), soit la circonstance que son méridien offre un arc sur terre d'environ 92° (86°, si l'on en soustrait les mers intérieures qu'il traverse) et qu'il coupe l'équateur, les deux tropiques, le 45° N. et le cercle polaire arctique sur le continent, lui paraissent mériter d'être prises en considération. »

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur l'intégration algébrique des équations différentielles du premier ordre.* Note de M. **Painlevé**, présentée par M. Poincaré.

« M. Poincaré, dans une Note récente, a énoncé d'importantes propositions relatives à l'intégration algébrique des équations du premier ordre et du premier degré. Je me propose d'étudier ici la même question pour une équation du premier ordre quelconque.

» Soit

$$(1) \qquad F(y', y, x) = 0$$

une équation dont le premier membre est un polynôme irréductible en $y'$, $y$, $x$, de degré $q$ en $y'$. Nous supposons que l'on a fait subir aux variables $x$, $y$ la transformation homographique la plus générale. Quand l'intégrale de (1) est algébrique, le genre $\varpi$ de la relation entre les constantes intégrales (nombre que j'ai introduit dans des travaux antérieurs) est nul, ou égal à 1 ou plus grand que 1. Quand on suppose $\varpi > 1$, on a une limite supérieure du degré de l'intégrale; dans l'hypothèse $\varpi = 1$, l'intégrale doit satisfaire à l'égalité

$$J(y', y, x) = \int P\,dx + Q\,dy = \text{const.},$$

où J représente une intégrale simple de première espèce attachée à la surface (1). On reconnaît algébriquement si cette condition est vérifiée : il faut de plus que J n'ait que deux périodes. On est ainsi ramené au problème de la réduction des intégrales abéliennes aux intégrales elliptiques.

» Reste le cas de $\varpi = 0$. Pour fixer les idées, faisons $q = 2$, mais la méthode s'applique aussi bien, quel que soit $q$. Soit donc

$$(1) \qquad Ly'^2 - 2My' + N = 0$$

l'équation considérée, où L, M, N sont de degré $m$ en $x$, $y$. Il n'existe pas en général *de points d'indétermination de* $y'$, c'est-à-dire de valeurs de $x$, $y$ qui annulent à la fois L, M, N. De tels points E, quand ils existent, sont des *nœuds* ou des *cols*. Résolvons, d'autre part, l'équation (1) par rapport à $y'$ :

$$y' = \frac{M \pm \sqrt{M^2 - LN}}{L} = \frac{M \pm P\sqrt{QR}}{L}.$$

$R = 0$ définit une intégrale singulière, $Q = 0$ le lieu des points de rebroussement des intégrales. Sur cette dernière courbe, distinguons les points E' où le coefficient angulaire de la tangente est égal à $y'$.

» L'intégrale de (1), lorsqu'elle est algébrique *et que* $\varpi$ *est nul*, s'écrit

$$(2) \qquad f(x, y) = C^2\alpha - 2C\beta + \gamma = 0;$$

$f$ désigne un polynôme de degré $n$ en $x$, $y$, irréductible pour toute valeur de la constante C, sauf pour certaines valeurs *remarquables*. Si on élimine

C entre les équations (2) et $f'_x + f'_y\,y' = 0$, le résultant

$$L_1 y'^2 - 2M_1 y' + N_1 = 0$$

est de degré $(4n-2)$ en $x, y$. Mais $L_1$, $M_1$, $N_1$ sont divisibles : 1° par $\varphi^{\lambda-1}$, si, pour une valeur $c$ de C, $f$ est divisible par $\varphi^\lambda$; 2° par $\psi^\mu$ si $\beta^2 - \alpha\gamma$ contient en facteur $\psi^\mu$ $(\mu < 1)$. Cette règle doit être modifiée quand $\psi = 0$ définit en même temps une intégrale de (1); de même, quand $\varphi$ entre en facteur dans $f$ aux puissances $\lambda$ et $\lambda'$ pour deux valeurs de C, $L_1$, $M_1$, $N_1$ sont divisibles par $\varphi^{\lambda+\lambda'-2}$.

» Quand l'équation (1) n'a pas de *nœuds*, on reconnaît aisément si son intégrale est une courbe algébrique *de genre donné*. Mais cherchons à résoudre la même question sans aucune donnée. Désignons par $l$ le degré de $\varphi$, par $k$ le nombre des valeurs *remarquables* de C, par $r$ le degré de l'intégrale singulière $R = 0$. On trouve

$$m + 2 - r = 2n - \Sigma l(\lambda - 1) = (2 - k)n \quad \Sigma l.$$

» Ceci suppose, toutefois, que la quantité $M^2 - LN$ ne contient aucun facteur $\chi^\sigma$ $(\sigma > 1)$ qui, égalé à zéro, définisse une intégrale singulière; sinon il faut modifier la formule. Ce cas, où l'équation admet une *intégrale singulière multiple*, ne se présente que s'il existe des nœuds. Dans tous les cas, le nombre des valeurs de C pour lesquelles $f$ est une puissance d'un polynôme ne saurait excéder 8.

» De plus, si pour une valeur remarquable $c$ on a

$$f = \varphi_1^{\lambda_1}\varphi_2^{\lambda_2}\ldots,$$

la courbe $\varphi_1 = 0$ rencontre une au moins des courbes $\varphi_i = 0$ (soit $\varphi_2 = 0$) en un des points E ou E'. Quand ce point P est un nœud, il passe par ce point au moins deux branches remarquables isolées qui appartiennent aux courbes $\varphi_1 = 0$, $\varphi_2 = 0$. Nous disons alors qu'*un col est confondu avec un nœud*. De là une limite supérieure du nombre $k$. En étudiant les intégrales dans le voisinage de P, par les méthodes de M. Poincaré, on peut d'ailleurs calculer la valeur irréductible $\frac{l_2}{l_1}$ du rapport $\frac{\lambda_2}{\lambda_1}$. Ce rapport est nécessairement égal à 1 aux points E'.

» De là résulte ce théorème : *On reconnaît algébriquement si l'intégrale d'une équation* (1) *est algébrique et correspond au cas de* $\varpi = 0$ :

» 1° *Quand l'équation* (1) *n'admet pas de points d'indétermination;*

» 2° *Quand elle n'admet pas de cols par lesquels passent plusieurs branches isolées;*

» 3° *Lorsqu'il existe de tels cols, mais que les nombres $l_1$, $l_2$, ... sont, pour chacun de ces points, ou égaux à l'unité ou plus grands que* 5.

» Au cas où il existe des nœuds, le théorème suppose essentiellement que l'équation (1) *n'admet pas d'intégrale singulière multiple*. La méthode est encore en défaut *quand $m+2-r$ est nul, ou quand, $m+2-r$ étant positif, l'équation admet une intégrale particulière de degré* $(m+2-r)$.

» Ce théorème subsiste, quel que soit $q$. Pour $q=1$, les dernières restrictions sont inutiles. Pour $q$ quelconque, on peut énoncer notamment cette proposition : *Quand une équation du premier ordre n'admet ni cols ni intégrales singulières multiples, on reconnaît algébriquement si son intégrale est algébrique, ou l'on ramène l'équation à une quadrature.* Il y a exception si $m+q-r$ est nul, ou si, $m+q-r$ étant positif, il existe une intégrale particulière de degré $m+q-r$; $r$ est le degré de l'intégrale singulière.

» Voici d'autres résultats relatifs à une question différente. Soit $F=0$ une équation irréductible entre $y'$ et $y$, de degré $q$ en $y'$, dont les coefficients sont des fonctions quelconques de $x$, et soit $m$ le plus grand des nombres $m_i+i$; $m_i$ est le degré en $y$ du coefficient de $y'^i$. *On reconnaît algébriquement si l'intégrale de cette équation ne prend qu'un nombre donné $n$ de valeurs autour des points critiques mobiles, et l'équation s'intègre alors par quadrature, à moins que $n$ ne soit précisément égal à $\frac{m+q-r}{2}$; $r$ est le degré en $y$ de l'intégrale singulière. Dans ce dernier cas, il peut rester à intégrer une équation de Riccati.* »

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur la détermination des intégrales des équations aux dérivées partielles du premier ordre.* Note de M. **J. Collet**, présentée par M. Darboux.

« Une équation aux dérivées partielles étant donnée,

$$F(z, x_i, p_k) = 0 \qquad (i, k = 1, 2, \ldots, n),$$

les *éléments initiaux* $(z^0, x_i^0, p_k^0)$ définissant les *caractéristiques* qui engendrent une de ses intégrales devront former une *multiplicité intégrale* $(M_{n-1})^0$ d'ordre $n-1$, c'est-à-dire, devront dépendre de $n-1$ variables

indépendantes et satisfaire aux équations

$$(1) \qquad F(z^0, x_i^0, p_k^0) = 0,$$

$$(2) \qquad dz^0 - p_1^0\,dx_1^0 - p_2^0\,dx_2^0 - \ldots - p_n^0\,dx_n^0 = 0.$$

» Une telle multiplicité renferme toujours une *multiplicité ponctuelle* $(P_{n-q})^0$, d'ordre $n-q$, $(1 \leqq q \leqq n)$, définie par

$$(3) \qquad \varphi_h(z^0, x_1^0, x_2^0, \ldots, x_n^0) = 0 \qquad (h = 0, 1, 2, \ldots, q).$$

» Les autres relations déterminant $(M_{n-1})^0$ sont l'équation (1) et les suivantes (4) qui résultent des équations (2) et (3),

$$(4) \qquad \begin{cases} \lambda_0 \dfrac{\partial \varphi_0}{\partial z^0} + \lambda_1 \dfrac{\partial \varphi_1}{\partial z^0} + \ldots + \lambda_q \dfrac{\partial \varphi_q}{\partial z^0} = -1, \\ \lambda_0 \dfrac{\partial \varphi_0}{\partial x_k^0} + \lambda_1 \dfrac{\partial \varphi_1}{\partial x_k^0} + \ldots + \lambda_q \dfrac{\partial \varphi_q}{\partial x_k^0} = p_k^0 \qquad (k = 1, 2, \ldots, n). \end{cases}$$

Les paramètres $\lambda_0, \lambda_1, \ldots, \lambda_q$ doivent être éliminés.

» Pour chaque point de $(P_{n-q})^0$, dont $n-q$ coordonnées sont arbitraires, on pourra donc choisir à volonté $q-1$ des quantités $p_1^0, p_2^0, \ldots, p_n^0$, les autres étant définies, pour chaque point, par les équations (1) et (4).

» *L'ensemble de toutes les caractéristiques qu'on peut ainsi définir constitue une multiplicité intégrale d'ordre n, c'est-à-dire une intégrale dont nous nous proposons de former l'équation.*

» Soit une intégrale complète

$$V(z, x_1, x_2, \ldots, x_n, a_1, \ldots, a_n) = 0.$$

Comme l'équation (1) peut être remplacée par les suivantes,

$$V^0 = V(z^0, x_1^0, \ldots, x_n^0, a_1, \ldots, a_n) = 0,$$

$$\frac{\partial V^0}{\partial x_i^0} + p_i \frac{\partial V^0}{\partial z^0} = 0 \qquad (i = 1, 2, \ldots, n),$$

le système (4) deviendra

$$(5) \qquad \begin{cases} \mu_0 \dfrac{\partial \varphi_0}{\partial z^0} + \mu_1 \dfrac{\partial \varphi_1}{\partial z^0} + \ldots + \mu_q \dfrac{\partial \varphi_q}{\partial z^0} = \dfrac{\partial V^0}{\partial z^0}, \\ \mu_0 \dfrac{\partial \varphi_0}{\partial x_k^0} + \mu_1 \dfrac{\partial \varphi_1}{\partial x_k^0} + \ldots + \mu_q \dfrac{\partial \varphi_q}{\partial x_k^0} = \dfrac{\partial V^0}{\partial x_k^0} \qquad (k = 1, 2, \ldots, n). \end{cases}$$

» D'autre part, les caractéristiques étant définies par

$$V = 0, \qquad \frac{\partial V}{\partial a_i} + b_i \frac{\partial V}{\partial a_i} = 0 \qquad (i = 1, 2, \ldots, n),$$

en exprimant que l'une d'elles passe en un point de $(P_{n-q})^0$, on aura, pour cette caractéristique,

$$(6) \qquad V = 0, \qquad V^0 = 0, \qquad \frac{\partial V}{\partial a_i} + \lambda \frac{\partial V^0}{\partial a_i} = 0 \qquad (i = 1, 2, \ldots, n).$$

» Si l'on élimine alors les $2n + q + 3$ quantités $\lambda, \mu_0, \mu_1, \ldots, \mu_q; z^0, x_1^0, \ldots, x_n^0; a_1, a_2, \ldots, a_n$ entre les $2n + q + 4$ équations (3), (5), (6), on aura l'*intégrale cherchée. C'est le lieu des caractéristiques déterminées par les éléments de la multiplicité intégrale* $(M_{n-1})^0$, *définie elle-même par la multiplicité ponctuelle donnée* $(P_{n-q})^0$.

» Cette solution n'est autre que l'*intégrale générale* correspondant à la relation entre $a_1, a_2, \ldots, a_n$, fournie par $V^0 = 0$, quand $z^0, x_1^0, \ldots, x_n^0$ y sont remplacés par leurs valeurs tirées de (3) et de (5) après l'élimination des $\mu$. L'intégrale générale serait alors définie par

$$(7) \quad V = 0, \qquad V^0 = 0, \qquad \frac{\partial V}{\partial a_i} + \lambda \left(\frac{\partial V^0}{\partial a_i}\right) = 0 \qquad (i = 1, 2, \ldots, n),$$

où l'on a posé

$$\left(\frac{\partial V^0}{\partial a_i}\right) = \frac{\partial V^0}{\partial a_i} + \frac{\partial V^0}{\partial z^0}\frac{\partial z^0}{\partial a_i} + \frac{\partial V^0}{\partial x_1^0}\frac{\partial x_1^0}{\partial a_i} + \ldots + \frac{\partial V^0}{\partial x_n^0}\frac{\partial x_n^0}{\partial a_i}.$$

Mais de (5) on déduit

$$\frac{\partial V^0}{\partial z^0} dz^0 + \frac{\partial V^0}{\partial x_1^0} dx_1^0 + \ldots + \frac{\partial V^0}{\partial x_n^0} dx_n^0 = 0;$$

donc les systèmes (6) et (7) sont bien identiques.

» Les résultats qu'on vient d'obtenir par la considération des caractéristiques peuvent, d'ailleurs, s'établir avec la plus grande facilité en suivant la méthode de la variation des arbitraires de Lagrange.

» Une intégrale générale étant représentée par les équations

$$V = 0, \qquad \Theta(\alpha_0, \alpha_1, \ldots, \alpha_n, a_1, \ldots, a_n) = 0,$$

$$\varphi_h(\alpha_0, \alpha_1, \ldots, \alpha_n) = 0 \qquad (h = 0, 1, \ldots, q),$$

$$\frac{\partial V}{\partial a_i} + \lambda \frac{\partial \Theta}{\partial a_i} = 0 \qquad (i = 1, 2, \ldots, n),$$

$$\mu_0 \frac{\partial \varphi_0}{\partial \alpha_k} + \mu_1 \frac{\partial \varphi_1}{\partial \alpha_k} + \ldots + \mu_q \frac{\partial \varphi_q}{\partial \alpha_k} = \frac{\partial \Theta}{\partial \alpha_k} \qquad (k = 0, 1, \ldots, n),$$

si l'on définit la fonction arbitraire Θ, en posant

$$\Theta = \lambda(z_0, z_1, \ldots, z_q, a_1, \ldots, a_n),$$

on retrouvera la solution précédemment obtenue; et il est facile de vérifier que, non seulement elle contient la multiplicité $(P_{n-q})^0$, mais encore qu'elle est le lieu de toutes les caractéristiques dont les éléments initiaux constituent la multiplicité intégrale $(M_{n-1})^0$ définie par $(P_{n-q})^0$.

» Le cas d'une *équation linéaire* exige un examen particulier. Alors, l'*intégrale considérée sera définie*, non plus par une équation unique en général, mais *par un système de q équations entre les seules coordonnées z*, $x_1, x_2, \ldots, x_n$. Pour chaque point de cette intégrale, les équations analogues à (4) constitueront, avec l'équation différentielle, les $n-q+\iota$ relations qui relient les valeurs de $p_1, p_2, \ldots, p_n$; et comme, en chaque point, $n-q+\iota$ coordonnées sont arbitraires, la multiplicité intégrale ainsi obtenue sera bien d'un ordre égal à $n$. »

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur les équations abéliennes.* Note de M. A. Pellet.

« 1. Appelons $\Delta$, selon l'usage, le produit des carrés des différences des racines d'une équation. Pour une équation abélienne de degré impair, $\Delta$ est un carré parfait, et, pour une équation abélienne de degré pair $2m$, $\sqrt{\Delta}$ est une irrationnelle qui, adjointe aux quantités connues, permet de décomposer son premier membre en un produit de deux facteurs d'égal degré $m$. Soient $\delta$, $\delta_1$ les $\Delta$ relatifs à ces facteurs; ce sont des fonctions rationnelles de $\sqrt{\Delta}$ conjuguées, c'est-à-dire qu'on obtient l'une en remplaçant $\sqrt{\Delta}$ par $-\sqrt{\Delta}$ dans l'autre. Si $m$ est pair, $\sqrt{\delta}$ et $\sqrt{\delta_1}$ sont des irrationnelles équivalentes; on a donc $\delta_1 = u^2\delta$, $u$ étant une fonction rationnelle de $\sqrt{\Delta}$; d'où $\delta = u_1^2\delta_1$, $u_1$ étant la conjuguée de $u$, et $u^2u_1^2 = \iota$. D'ailleurs, on a $d^2\delta\delta_1 = \Delta$, $d$ étant une quantité rationnelle avant l'adjonction de $\sqrt{\Delta}$; donc $d^2u^2\delta^2 = \Delta$, $\delta = \frac{\iota}{a}\sqrt{\Delta}u$; d'où $\delta_1 = -\frac{\iota}{a}\sqrt{\Delta}u_1$ et $\delta\delta_1 = -\frac{\Delta}{a^2}uu_1$, ce qui donne $uu_1 = -\iota$.

» 2. Appliquons à l'équation binôme $\frac{x^p-\iota}{x-\iota} = 0$. On a

$$\Delta = (-1)^{\frac{p(p-1)}{2}} p^{p-2}.$$

ou simplement $p^{p-2}$, si $p-1$ est divisible par 4. Ici $d$, $\delta$, $\delta_1$ sont des nombres entiers algébriques, et de la relation $d^2\delta\delta_1 = p^{p-2}$ on déduit que $\delta$ et $\delta_1$ doivent être des fonctions entières à coefficients entiers de $\sqrt{p}$. Soient $a$ et $b$ deux entiers positifs satisfaisant à la relation $a^2 - b^2 p = -1$, et, pour fixer les idées, choisis de manière à rendre la somme $a + b\sqrt{p}$ minimum; on reconnaît que $\delta$ doit avoir la forme

$$\pm(bp - a\sqrt{p})p^k(a - b\sqrt{p})^{2k_1},$$

$k$ et $k_1$ étant des entiers, le premier positif. Mais $\delta$ doit être négatif, si $\frac{p-1}{4}$ est impair, et positif dans le cas contraire; donc, pour avoir les irrationnelles de l'équation aux quatre périodes, il faut se donner $\sqrt{-(bp - a\sqrt{p})}$ dans le premier cas, et $\sqrt{bp - a\sqrt{p}}$ dans le second.

» D'après la méthode de Gauss, il faut adjoindre $\sqrt{-2(p - \alpha\sqrt{p})}$ dans le premier cas et $\sqrt{2(p + \alpha\sqrt{p})}$ dans le second, $\alpha$ étant déterminé par les deux conditions $\alpha^2 + 4\beta^2 = 1$, $\alpha \equiv -1 \pmod{4}$; il en résulte que le produit $-2(\alpha \mp \sqrt{p})(a + b\sqrt{p})$ est le carré d'une fonction entière de $\sqrt{p}$.

» Cette méthode fait dépendre la connaissance des irrationnelles de l'équation aux huit périodes de celle des unités complexes de l'équation aux quatre périodes.

3. De ce qui précède, on peut déduire le caractère biquadratique de tout nombre premier $q$, autre que 2, divisant l'un des nombres $u$ ou $v$ reliés par l'équation $u^2 - v^2 p = -1$. Si $q$ divise $u$, il est résidu quadratique mod. $p$; si $p-1$ est divisible par 8, $q$ est résidu biquadratique (mod. $p$) si $v$ est résidu quadratique mod. $q$, et non résidu biquadratique (mod. $p$) si $v$ est non résidu quadratique mod. $q$; si $p-1$ n'est pas divisible par 8, $q$ est résidu biquadratique (mod. $p$) si $-v$ est résidu quadratique (mod. $q$) et non résidu biquadratique lorsque $-v$ est non résidu quadratique (mod. $q$).

» Si $q$ divise $v$, $p$ et $q$ sont en même temps résidus quadratiques ou non résidus quadratiques l'un par rapport à l'autre. Supposons $q$ résidu quadratique mod $p$. Si $q$ est de la forme $8k+1$, $p$ et $q$ sont en même temps résidus biquadratiques ou non résidus biquadratiques l'un par rapport à l'autre; si $q$ est de la forme $8k+5$, $q$ est résidu quadratique (mod. $p$) si $p$ est non résidu biquadratique (mod. $q$), et *vice versa*. »

ÉLECTRICITÉ. — *Recherches de thermo-électricité.* Note de MM. Chassagny et Abraham, présentée par M. Mascart.

« Ainsi que nous l'annoncions dans une Communication antérieure [1], nous avons étendu nos mesures de forces électromotrices à différents couples thermo-électriques.

» Nous rappelons que ces mesures sont faites par une méthode d'opposition et que, dans chaque série d'expériences, les fils des métaux étudiés, soigneusement isolés, sont soudés à l'une de leurs extrémités dans une même petite masse de cuivre rouge, pour assurer l'identité de température des soudures chaudes, les soudures froides étant maintenues dans la glace fondante. Les températures du bain où plonge la soudure multiple, évaluées au moyen d'un thermomètre à mercure de M. Tonnelot, sont réduites à l'échelle du thermomètre à hydrogène à l'aide des Tables fournies par le Bureau international des Poids et Mesures où notre thermomètre a été étalonné.

» Dans l'étude du couple fer-cuivre, nous étions arrivés à ce résultat : « qu'une formule parabolique à deux termes est tout à fait insuffisante » pour relier les forces électromotrices aux températures correspondantes » du thermomètre à hydrogène; les températures évaluées à l'aide d'une » telle formule calculée pour 0°, 50°, 100° présentant, en effet, sur les » températures observées des écarts de 0°,12 à 25° et de + 0°,13 à » 75° [2] ».

» Or ce fait n'est pas particulier au couple fer-cuivre; il se présente également pour tous les couples que nous avons étudiés, et ces écarts présentent entre eux une remarquable identité.

» Voici d'abord le Tableau des forces électromotrices observées :

| | [illegible] | [illegible] | [illegible] | [illegible] |
|---|---|---|---|---|
| Fer-cuivre........ | 0,0010932 | 0,0008649 | 0,0006048 | 0,0003155 |
| Fer-platine rhodié... | 0,0008951 | 0,0007089 | 0,0004961 | 0,0002591 |
| Fer-argent.......... | 0,0011230 | 0,0008856 | 0,0006174 | 0,0003211 |
| Fer-platine ..... | 0,0016851 | 0,0012789 | 0,0008599 | 0,0004321 |

[1] *Comptes rendus*, t. CXI, p. 477, 602, 732; 1890.

[2] Une interversion de signe nous avait fait dire + 0°,12 et — 0°,13.

» La nécessité de n'employer que des fils suffisamment homogènes, pour que la force électromotrice d'un couple ne dépende que des températures des soudures, a rendu impossible toute mesure sur le nickel.

» En calculant pour chacun de ces couples une expression de la forme

$$E = at + bt^2,$$

qui donne à 50° et 100° les valeurs observées, on trouve que, d'après cette formule, les forces électromotrices mesurées à 25° et 75° correspondraient respectivement aux températures suivantes :

| | | |
|---|---|---|
| Fer-cuivre | 24°,88 | 75°,13 |
| Fer-platine rhodié | 24,885 | 75,135 |
| Fer-argent | 24,87 | 75,135 |
| Fer-platine | 24,87 | 75,135 |
| Moyennes | 24,875 | 75,135 |

Les nombres de chacune de ces deux colonnes sont identiques au degré même de la précision des lectures sur le thermomètre à mercure.

» Il résulte nettement de ce dernier Tableau qu'en adoptant l'échelle du thermomètre à hydrogène *la marche d'aucun de ces couples n'est parabolique, et que leurs pouvoirs thermo-électriques sont représentés non par des droites, mais par des courbes tournant toutes leur concavité vers l'axe des températures*.

» Mais, si l'on adoptait une échelle où les températures 0°; 24°,875; 50°; 75°,13; 100° correspondraient respectivement aux températures 0°, 25°, 50°, 75°, 100° du thermomètre à hydrogène, *les courbes représentatives des forces électromotrices de tous ces couples entre* 0° *et* 100° *deviendraient très exactement des paraboles, et celles de leurs pouvoirs thermo-électriques des droites.*

» Nous ferons remarquer que les résultats qui précèdent s'appliquent également aux six autres couples que l'on peut former en groupant autrement les métaux employés, couples qui ont été mesurés, eux aussi, en vue d'assurer le contrôle que fournit la loi des métaux intermédiaires [1]. »

---

[1] Travail fait au laboratoire de Physique de l'École Normale supérieure.

PHYSIQUE DU GLOBE. — *Détermination de la constante solaire.* Note de M. **R. Savélief**, présentée par M. Janssen.

« Dans ses remarques sur les résultats des observations actinométriques faites par moi à Kief en 1890 ([1]), M. Crova ([2]) fait observer que c'est surtout pendant l'hiver que l'actinomètre enregistreur donne les résultats les plus intéressants. Les observations enregistrées pendant l'hiver et le commencement du printemps de l'année 1891 au moyen de l'actinographe de M. Crova m'ont en effet donné une seule courbe absolument symétrique, mais assez remarquable.

» Le 26 décembre 1890, le ciel a été du matin au soir d'un bleu pur, sans aucun nuage visible; la variation du baromètre n'a été pendant vingt-quatre heures que de $0^{mm},5$; la température de l'air a varié de $-17$ C,5 à $-22$ C,4, et la tension de la vapeur d'eau s'est maintenue entre $0^{mm},7$ et $0^{mm},9$; pendant la nuit, l'actinomètre a été arrêté par la gelée; mais l'instrument a été remis en état, et à $10^h$ du matin a pu fonctionner régulièrement.

» La courbe de cette journée a été complètement symétrique par rapport à l'ordonnée de midi et tout à fait régulière; j'ai tracé sa courbe enveloppe, et je l'ai calculée au moyen des formules de M. Crova ([3])

$$y = \frac{Q}{(1+x)^p}, \qquad \text{sous-tang} = c(1+x), \qquad T = e^{\frac{p}{1+p}}.$$

» La valeur de $p$ dépendant de la transmissibilité T a été trouvée égale à $0,647 \pm 0,018$ pour des masses atmosphériques traversées, $x$ variant de 4 à 10; au moyen de ce facteur, j'ai calculé sept valeurs de la constante solaire Q, comprises entre $3^{cal},571$ et $3^{cal},609$; leur valeur moyenne est $3^{cal},589$.

» En la multipliant par le carré du rayon vecteur du Soleil pour cette journée, j'ai obtenu pour la constante solaire, réduite à la distance moyenne du Soleil à la Terre, le nombre $Q_m = 3^{cal},47$.

---

([1]) *Comptes rendus*, t. CXII, p. 481.

([2]) *Ibid.*, p. 482.

([3]) *Annales de Chimie et de Physique*, 6e série, t. XIV, août 1888.

» On sait que M. Langley a obtenu, au moyen de ses remarquables observations bolométriques, $3^{cal},0$ comme valeur de la constante solaire.

» J'ai discuté avec beaucoup d'attention ces valeurs numériques, et le résultat que j'ai obtenu me paraît absolument hors de doute; en effet :

» 1° En étendant mes calculs depuis l'épaisseur atmosphérique 10 jusqu'à l'épaisseur 16, j'ai obtenu pour $p$ et Q des valeurs presque identiques à celles que je viens d'indiquer.

» 2° La valeur en calories des ordonnées de la courbe de l'actinographe, le 26 décembre, $67^{mm},8$, est exacte, car pour la courbe du 21 décembre elle était $67^{mm},6$, et pour celle du 1er février $69^{mm},1$ pour une calorie.

» 3° Pendant cette période, le vent a été très faible et ne peut avoir influé sur les indications de l'instrument, alors que son action est insensible par des vents assez forts.

» 4° Les conditions météorologiques ont été très favorables; en effet, d'après les indications du *Bulletin de l'Observatoire physique central de Saint-Pétersbourg*, nous avons eu, avant le 26 décembre, dans la Russie d'Europe, quelques journées de grandes gelées, avec des vents d'est et nord-est à Kief, sous l'influence d'un maximum barométrique sur la Russie centrale; le sol était recouvert d'une épaisse couche de neige, et l'atmosphère à Kief devait contenir une très faible quantité de vapeur d'eau et de poussières.

» 5° La valeur 0,647 du facteur $p$, déterminée le 26 décembre, ne dépasse pas la limite qu'elle atteint par les plus belles journées; ainsi, j'ai trouvé, pour le 7 janvier 1889, $p = 0,629$ (1). M. Crova (2) a trouvé à Montpellier, aux dates suivantes :

| | 23 nov. 1886. | 27 nov. 1885. | 13 août 1888. | 19 août 1888. |
|---|---|---|---|---|
| $p$ ......... | 0,602 | 0,643 | 0,738 | 0,532 |

Ainsi la valeur de $p$ que j'ai obtenue le 26 décembre ne présente rien d'exceptionnel; il en est donc de même de la transmissibilité.

» Il y a d'autant moins lieu de douter de la valeur élevée que je viens d'obtenir pour la constante solaire, qu'il est certain que nous ne pouvons déterminer à la surface de la Terre la totalité de la chaleur qui arrive aux limites de l'atmosphère.

(1) *Comptes rendus*, t. CVIII, p. 287.

(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 6e série, t. XXI, octobre 1890.

» Comme le dit M. Crova ([1]), « cette valeur ne représente que l'intensité qu'aurait aux limites de l'atmosphère l'ensemble des radiations qui » ont pu arriver sans être totalement absorbées jusqu'au lieu où elles » ont été mesurées ».

» On peut conclure de ce qui précède que, le 26 décembre 1890, la transmissibilité de l'atmosphère n'a rien présenté d'exceptionnel, mais que les minimes quantités de vapeur d'eau et de poussières, contenues dans l'atmosphère à cette époque, ont permis à des radiations qui d'ordinaire n'atteignent pas la surface du sol d'arriver jusqu'à elle, et que c'est à cette circonstance qu'est due la valeur très élevée de la constante solaire que j'ai obtenue. »

PHYSIQUE DU GLOBE. — *Sur le mouvement de balancement rythmé de l'eau des lacs* (*seiches*). Note de M. **P. du Boys**.

« On observe dans les lacs, et particulièrement dans le lac Léman, des mouvements de balancement de l'eau dont la surface s'élève et s'abaisse successivement dans toute une région, et s'abaisse, puis s'élève en même temps dans l'autre région, suivant un rythme oscillatoire régulier. Ces deux régions sont séparées par une ligne où le niveau reste invariable et qu'on appelle un *nœud*.

» Ces mouvements ont été décrits depuis longtemps sous le nom de *seiches* ([2]). Ils doivent être attribués à une cause (variation locale rapide de la pression atmosphérique) agissant au commencement du phénomène et laissant ensuite l'eau osciller librement sous la seule action de la pesanteur.

» Les équations différentielles de ce mouvement oscillatoire peuvent être posées directement; mais il ne paraît pas possible d'en tirer parti quand la profondeur varie d'un point à l'autre du profil du bassin.

» Pour tourner cette difficulté, on peut identifier le mouvement de balancement avec le mouvement de propagation d'une onde solitaire d'une

---

([1]) *Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. XIX, p. 167.

([2]) Voir les travaux de M. F.-A. Forel, de Morges, entre autres : *Comptes rendus*, t. LXXX, p. 107, 1875; t. LXXXIII, p. 712, 1876; t. LXXXVI, p. 1500, 1878; t. LXXXIX, p. 859, 1879. — *Bull. Soc. vaud. Sc. nat.*, t. XII et XIII, Lausanne, 1873 et 1875. — *Arch. des Sc. phys. et nat.*, Genève, *passim*.

longueur double de la longueur du bassin et enfermée dans ledit bassin, de telle sorte que les deux extrémités de l'onde, après réflexion contre les parois extrêmes, se rejoignent et marchent ensemble. Alors deux points de l'onde interfèrent en chaque point du profil du bassin, l'un des points de l'onde marchant dans un sens, l'autre marchant en sens contraire.

» La demi-période du mouvement de balancement, c'est-à-dire le temps $t$ pendant lequel l'eau monte ou descend en un point du bassin, est égale au temps que le sommet de l'onde met à parcourir la longueur $l$ du bassin. Or la vitesse $\omega$ de propagation de l'onde est, pour une intumescence de très faible hauteur, en un point où la profondeur est $h$,

$$\omega = \sqrt{gh}.$$

» Dès lors, si $s$ est l'abscisse de ce point à partir de l'origine du bassin, on peut écrire

$$t = \int_0^l \frac{ds}{\omega} = \int_0^l \frac{ds}{\sqrt{gh}},$$

$h$ étant une fonction de $s$.

» Cette formule pourra être appliquée à un bassin à fond irrégulier, en décomposant le profil en sections de longueur $s_i$ correspondant à des profondeurs extrêmes $h_i$ et $h_{i+1}$, entre lesquelles le profil du fond sera assimilé à une ligne droite; la valeur de $t$ prendra alors la forme

$$t = \frac{2}{\sqrt{g}} \sum \frac{s_i}{\sqrt{h_i} + \sqrt{h_{i+1}}}.$$

» Pour que le mouvement donne lieu à un nœud, c'est-à-dire à un niveau invariable en un point fixe, il faut que le profil de l'onde génératrice du mouvement, supposée se propageant dans un canal à fond horizontal, soit symétrique par rapport à la verticale passant par son sommet, et que les deux demi-ondes en avant et en arrière du sommet soient elles-mêmes symétriques par rapport à leur milieu.

» Dans ce cas, deux points de l'onde distincts, d'une longueur telle que cet espace soit parcouru dans un temps égal à $t$, auront des ordonnées dont la somme sera constante. Deux points ainsi définis interféreront toujours en un point du bassin tel que, pour arriver de ce point à l'une des extrémités du bassin, il faille un temps $\frac{t}{2}$.

» Ce point sera un nœud; car, si l'onde se déforme en passant sur des

profondeurs variables, en un point donné du bassin, la hauteur de l'intumescence reste toujours proportionnelle à la somme des intumescences des deux points correspondants de l'onde génératrice : elle est donc constante pour ce point, qui réalise ainsi la condition caractéristique du nœud.

» En appliquant cette méthode au profil que l'on obtient en rectifiant la ligne de thalweg du lac Léman, on trouve des résultats qui s'écartent très peu de ceux de l'observation, sans qu'il y ait lieu de tenir compte des variations de la profondeur dans les sections transversales du lac. »

PHYSIQUE DU GLOBE. — *Sur un nouvel appareil de sondage portatif, à fil d'acier.* Note de M. **Émile Belloc**, présentée par M. Janssen.

« Ceux qui se livrent à des travaux scientifiques dans les montagnes savent combien il est urgent de réduire au strict nécessaire le poids et le volume des appareils. Cette considération et les études que je poursuis depuis plusieurs années dans les lacs de la haute montagne, notamment dans les Pyrénées, m'ont amené à imaginer un petit instrument de sondage et de recherches, d'une grande légèreté, pourvu des organes les plus essentiels, et dont la précision ne laisse rien à désirer.

» Cette petite machine, pesant moins de $4^{kg}$, avec laquelle j'ai déjà fait un grand nombre d'expériences diverses, m'a servi de modèle pour combiner un nouvel appareil également portatif, et muni, comme le premier, d'un fil d'acier, mais plus robuste et approprié aux recherches sous-marines.

» En voici la description :

» Un bâti formé de deux flasques parallèles en bronze, que réunissent des entretoises de même métal, est solidement fixé sur une forte planchette servant, en même temps, de socle à la machine et de fond à la caisse d'emballage (¹) destinée à la transporter.

» Un tambour en fonte est calé sur l'arbre principal de la machine. Il peut enrouler environ $1100^{m}$ de fil d'acier de $\frac{8}{10}$ de millimètre, ou $2000^{m}$ de fil de $\frac{5}{10}$. Les deux extrémités de l'arbre reçoivent chacune une manivelle destinée à manœuvrer l'appareil pour remonter la sonde.

» A droite du tambour, une roue à rochet permet d'arrêter brusque-

(¹) Les dimensions de cette caisse, égales, à l'épaisseur du bois près, à celles de la machine, sont $0,30 \times 0,45 \times 0,50^{cm}$. Le poids de l'appareil est d'environ $20^{kg}$.

ment la machine. A gauche une gorge peut laisser passer une lame de frein dont le double rôle est de régulariser le déroulement du fil et de signaler automatiquement la fin de la course du poids de sonde.

» Du tambour autour duquel il s'enroule, le fil passe sur une poulie plus élevée et, de là, il est renvoyé sur une seconde roue située à la partie inférieure et à demi plongée dans un auget pouvant contenir une matière destinée à protéger le fil contre l'oxydation. Cette roue est supportée par un levier qui agit sur le frein pour indiquer le moment précis où la sonde touche le fond. Ensuite le fil remonte verticalement dans la gorge d'une poulie métrique, c'est-à-dire munie d'un compteur de tours à cadran, qui a pour base deux subdivisions du mètre; il l'enveloppe complètement avant de s'engager entre deux cylindres entourés d'un feutre épais, qui servira à le sécher à la montée, et, finalement, il se coude presque à angle droit sur une quatrième poulie, placée à l'extrémité de la flèche ou bigue, qui surplombe l'endroit où la sonde doit être immergée.

» Les excès de tension sont atténués par le frein automoteur, qui se règle facilement à l'aide d'une patte à ressort placée au bas du tambour et à l'arrière de la machine. Le compteur est actionné par une vis sans fin sur l'axe de laquelle est fixée la poulie métrique.

» La flèche est démontable à son point d'attache. A l'aide d'une disposition fort simple, on peut, selon les besoins du moment, changer sa direction à droite ou à gauche, lui permettre un mouvement de va-et-vient entre deux points déterminés, ou l'immobiliser sur un point quelconque du plan horizontal dans lequel elle se meut, sans arrêter la marche de la machine. Il en résulte que l'opérateur peut, sans se pencher hors du bateau, manœuvrer la flèche et, par conséquent, ramener la ligne de sonde contre le bord ou à l'intérieur de l'embarcation, pour y attacher les poids de sonde ou les instruments destinés aux recherches. L'arc de cercle que la flèche est capable de décrire peut atteindre 180°.

» Afin d'adoucir les frottements, les poulies sont en bronze, tandis que les axes sont en acier. Ceux-ci ont été calculés pour ne jamais supporter un effort supérieur à $2^{kg}$ par millimètre carré.

» Les chapeaux des paliers, disposés comme des susbandes d'affûts, sont facilement démontables, n'étant tenus que par des chevilles à ergot.

» Réduit au minimum de poids et de volume, cet appareil peut recevoir des applications fort nombreuses; et, quoiqu'il soit principalement destiné à l'étude des eaux et des fonds marins et lacustres, il peut être utilisé en dehors de l'élément liquide, pour mesurer verticalement la profon-

deur de toute cavité, ou la hauteur de toute élévation dont le sommet est praticable et la base peu accessible.

» Si rapide et si incomplète que soit la description qu'on vient de lire, de cet appareil et des applications diverses auxquelles il se prête, elle permet cependant de se faire une idée des services que peuvent en attendre les marins, les ingénieurs hydrographes et les explorateurs.

» En dehors même des études savantes, il est incontestable que la marine, pour ses sondages courants, aurait tout avantage à se servir d'un appareil de ce genre, précis et parfaitement maniable; dans lequel le fil d'acier, toujours égal, à peu près inextensible, ne donnant, à cause de son faible diamètre et du poli de sa surface, aucune prise aux courants, remplacerait le fil ordinaire en matière textile, déroulé à la main, qui s'allonge ou se raccourcit et ne peut fournir que des résultats approximatifs.

» Grâce à l'intervention de M. le baron J. de Guerne, j'ai pu soumettre à S. A. le Prince Albert de Monaco, durant la période d'armement scientifique de son nouveau yacht, *la Princesse Alice*, les plans de mon nouvel appareil. Le Prince ayant bien voulu en faire exécuter un, son exemple a été immédiatement suivi par M. A. Delebecque, ingénieur des Ponts et Chaussées, à Thonon, dont l'Académie connaît les travaux sur les lacs de la Savoie (1). Il y a lieu d'espérer que cet appareil, mis en œuvre de plusieurs côtés à la fois, aura satisfait très prochainement à l'épreuve décisive que lui feront subir les praticiens compétents. »

MÉTÉOROLOGIE. — *Étude sur le* « gradient » *appliqué à la prévision du temps*. Note de M. G. Guilbert, présentée par M. Mascart.

« Dans l'étude des cyclones on a découvert de remarquables rapports entre la force du vent et le gradient barométrique.

» Ces rapports ont été exprimés ainsi :

« Toutes choses égales d'ailleurs, la vitesse du vent autour d'un cyclone » est en raison de la pente atmosphérique : elle est d'autant plus grande » que les courbes isobares sont plus rapprochées l'une de l'autre (2). »

» De plus, la Météorologie enseigne :

» 1° Que la force du vent, à gradient égal, est beaucoup plus faible dans le demi-cercle maniable que dans le côté dangereux;

(1) Delebecque, *Comptes rendus*, 22 décembre 1890, 5 janvier et 20 avril 1891.

(2) *La Météorologie appliquée à la prévision du temps*, par M. Mascart.

» 2° Qu'au centre du cyclone, ou dans la zone centrale, le vent est nul ou affaibli.

» Or l'étude attentive des bourrasques révèle de fréquentes et considérables *exceptions* à ces règles, et il n'est pas rare de constater :

» 1° Un vent fort avec gradient faible ;

2° Un vent fort ou violent dans le demi-cercle maniable ;

» 3° Le vent conserver sa vitesse près du centre, ou dans la zone centrale.

» De nos recherches, il ressort que :

» Toutes les fois qu'une exception de ce genre aura été constatée elle sera suivie d'une hausse barométrique dans un délai maximum de — 24 heures. Cette hausse, en général, sera d'autant plus importante que l'anomalie aura été plus considérable.

» L'élévation de la pression surviendra le plus souvent du côté de l'Europe où l'exception se sera produite et dans une direction perpendiculaire au vent proportionnellement trop fort.

» En d'autres termes, tout excès de vent sur la normale emporte comme conséquence une augmentation de pression.

» Inversement, toutes les fois que le vent sera proportionnellement trop faible par rapport au gradient, la baisse barométrique surviendra dans les — 24 heures et sera d'autant plus forte que l'anomalie aura été plus remarquable.

» Ces règles sont générales ; elles trouvent à s'appliquer dans la grande majorité des jours, *plus de* 300 *jours par an*, sur toutes les régions de l'Europe, *sans exception*, et permettent ainsi de *prévoir* les fluctuations barométriques, soit en hausse, soit en baisse, — 24 heures à l'avance, et avec une proportion de succès de plus de 90 pour 100.

» Il est évident que cette connaissance anticipée de la hausse ou de la baisse du baromètre sur divers points doit entraîner les plus profondes modifications dans la prévision du temps; l'application de nos nouveaux principes amènera donc inévitablement une *transformation partielle* du système actuel de prévision.

» On ne tardera pas à reconnaître que ces nouvelles bases permettent de prévoir soit approximativement, soit avec une certitude absolue :

» 1° La vitesse du centre de dépression, inconnue jusqu'à ce jour, d'après la méthode isobarique;

» 2° La direction de la bourrasque et, par conséquent, sa position future;

» 3° L'arrivée des anticyclones, alors même que les hautes pressions n'existent nulle part;

» 4° La force et la direction des vents, qui dépendent à la fois des centres de dépression et des mouvements des anticyclones;

» 5° La fin d'une tempête qui vient d'éclater, le retour au calme, la cessation du gros temps;

» 6° L'avenir d'une bourrasque survenue à l'improviste, qui peut, ou se combler, ou se creuser, soit sur place, soit dans sa course;

» 7° L'anéantissement, dans les vingt-quatre heures, d'un centre de dépression, même de tempête.

» Ce dernier phénomène est très remarquable; il se produit quand le centre se trouve entouré de vents proportionnellement trop forts d'après le gradient. D'après nos principes, la hausse doit alors survenir de tous côtés; il en résulte logiquement la suppression du minimum barométrique.

» J'appelle ce phénomène du nom de *compression du cyclone*.

» Notre étude des *exceptions* sur les Cartes isobariques nous a permis de constater et d'expliquer d'autres anomalies très importantes.

» Ainsi, la station de Skudesnoës obéit à un régime spécial, et le vent nord-est, principalement sur la Manche, suit également des lois toutes particulières.

» Par exemple, un vent fort de nord-est sur la Manche, en excès sur la normale, pourra être suivi néanmoins de baisse barométrique.

» L'écoulement naturel de l'air froid vers les régions chaudes justifierait cette baisse anormale, mais il y a d'autres causes :

» Le vent nord-est sur la Manche sera suivi de baisse barométrique si la pression diminue au sud. Il amènera une hausse, au contraire, si le baromètre monte au sud ou si ce vent nord-est est la conséquence de l'arrivée d'un cyclone sur les îles Britanniques.

» En appliquant ces diverses règles, la prévision du temps acquerra de précieux auxiliaires; il ne lui manquera plus que l'adjonction de l'étude des *successions nuageuses* pour parvenir à une perfection inconnue jusqu'à ce jour. »

CHIMIE. — *Relation entre le poids atomique et la densité liquide.*
Note de M. **Al. Moulin**.

« Le produit du poids atomique d'une substance liquide par sa densité est la somme des produits correspondants de ses éléments.

» Appelons $p$ le poids atomique, $d$ la densité

$$PD = pd + p'd' + \ldots. \tag{1}$$

» Généralement, quand $p'$ est petit, $d'$ l'est. En appliquant cette remarque aux hydrures, on pourra prendre pour produit PD d'une substance la valeur $pd$ comme première estimation. Les couples suivants donnent une vérification de ce fait sur l'oxygène et le chlore, et une recherche du produit correspondant à l'azote et au soufre :

| | | | |
|---|---|---|---|
| Chlore.............. | 35,5 × 1,38 = 48,99 | Acide chlorhydrique.. | 36,5 × 1,27 = 46,3 |
| Oxygène............ | 16 × 0,9 = 14,4 | Eau.................. | 18 × 1 = 18 |
| Hydrogène sulfuré... | 34 × 0,9 = 30,6 | Ammoniaque........ | 17 × 0,73 = 12,41 |

» L'essai de ces chiffres amène les corrections suivantes :

Chlore...... 51; Oxygène.... 15; Soufre...... 32; Azote....... 12.

» Vérifications de ces coefficients densitaires :

| | | | |
|---|---|---|---|
| 135 × 1,687 = 226,5 | $S^2Cl^2$ 103 × 1,62 = 167 | $S^2O^4Cl^2$ 135 × 1,66 = 224 | $SO^3, HO$ 49 × 1,84 = 90 |
| - 102 = (230) | 64 + 102 = (166) | 64 + 60 + 102 = (226) | 32 + 45 + 18 = (95) |
| HO 100,5 × 1,78 = 179 | $S^2O^5Cl, HO$ 116,5 × 1,776 = 207 | $S^2O^2Cl^2$ 119 × 1,67 = 198 | $S^4O^2Cl^4$ 222 × 1,656 = 367,6 |
| 105 + 18 (174) | 64 + 75 + 51 + 18 = (208) | 64 + 30 + 102 = (196) | 128 + 30 + 204 = (362) |

» Quelquefois l'un des corps se condensant, il ne lui faut attribuer que la moitié de sa valeur; c'est le cas de l'oxygène dans l'eau et les exemples suivants :

| | | | |
|---|---|---|---|
| 17 × 1,452 = 24,68 | $S^2O^4$ 64 × 1,45 = 92,8 | $AzO^5, HO$ 63 × 1,52 = 96 | $AzO^5, 4HO$ 90 × 1,42 = 127,8 |
| 9 = (24) | 64 + 30 = (64) | 12 + 75 + 9 = (96) | 12 + 75 + 36 = (123) |

» De la formule (1) nous déduisons

$$pd = PD - p'd'. \tag{2}$$

Appliquons au phosphore :

$PhCl^3$ $137,5 \times 1,61 = 221 - (3\,Cl = 153) = 68$ | $PhCl^3O^2$ $153,5 \times 1,67 = 256 - [(3\,Cl = 153) + (O^2 = 30)] = 74$

$PhCl^3S^2$ $168,5 \times 1,65 = 288 - [(3\,Cl = 153) + S^2 = 64] = 71$

» M. Mendéléef donne pour densité du phosphore 2,3 ; le produit par le poids atomique est bien le même 71,

$$31 \times 2,3 = 71,3.$$

» Déduit de l'acide carbonique, le coefficient densitaire du carbone est environ 5,5,

$$CO^2\ 22 \times 0,923 = 20,3 - 15 = 5,3.$$

Appliquons aux alcools de la série normale, aux acides et aldéhydes correspondants :

| | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | (25) | $C^2H^2O^4$ | $46 \times 1,22$ | $= 56$ | (55) | $C^2H^4O^2$.... | $32 \times 0,814$ | $= 26$ | (26) |
| $C^4H^4O^2$.. | $44 \times 0,8$ | $= 35,2$ | (36,5) | $C^4H^4O^4$ | $60 \times 1,08$ | $= 65$ | (66,3) | $C^4H^6O^2$.... | $46 \times 0,809$ | $= 37$ | (37,5) |
| $C^6H^6O^2$.. | $58 \times 0,859$ | $= 49,8$ | (48) | $C^6H^6O^4$ | $74 \times$ (?) | | (78) | $C^6H^8O^2$.... | $60 \times 0,82$ | $= 49$ | (49) |
| $C^8H^8O^2$.. | $72 \times 0,80$ | $= 57,5$ | (59,5) | $C^8H^8O^4$ | $88 \times 0,988$ | $= 86,9$ | (89,5) | $C^8H^{10}O^2$... | $74 \times 0,81$ | $= 60$ | (60,5) |
| $C^{10}H^{10}O^2$. | $86 \times 0,8244$ | $= 71$ | (71) | $C^{10}H^{10}O^4$ | $102 \times 0,95$ | $= 97$ | (101) | $C^{10}H^{12}O^2$.. | $88 \times 0,818$ | .. | .. |
| $C^{12}H^{12}O^2$. | | | (82,5) | $C^{12}H^{12}O^4$ | $116 \times 0,931$ (à 15°) | $= 108$ | (112,5) | $C^{12}H^{14}O^2$.. | $102 \times 0,83$ | $= 86$ | (83,5) |
| $C^{14}H^{14}O^2$. | $114 \times 0,827$ | $= 94$ | (94) | $C^{14}H^{14}O^4$ | $130 \times 0,91$ (à 24°) | $= 119$ | (124) | $C^{14}H^{16}O^2$.. | $110 \times 0,819$ | $= 95$ | (95) |
| $C^{16}H^{16}O^2$. | $128 \times 0,818$ | $= 105$ | (105,5) | $C^{16}H^{16}O^4$ | $144 \times 0,88$ | $= 127$ | (135,5) | $C^{16}H^{18}O^2$.. | $130 \times 0,83$ | $= 107,9$ | (106,5) |

» Les nombres entre parenthèses ont été établis ainsi : ceux de la première ligne en attribuant à $C^2H^2$ la valeur 10,5, à $O^2$ la valeur 15, puis à $O^4$ la valeur ($O^2 = 15 + O^2 = 30$) ; enfin en retranchant pour la troisième colonne la valeur $O^2 - H^2 = 29$. Dans chaque colonne on passe d'une ligne à l'autre en ajoutant la valeur de $C^2H^2 = 11,5$. La correspondance entre ces nombres et les produits calculés confirme bien la règle. Le plus grand écart a lieu pour les acides ; mais ceux-ci ont toujours des isomères et c'est la moyenne qu'il faudrait prendre. Ainsi l'isomère de l'acide caprylique est le caproate d'éthyle de densité 0,88 et $144 \times 0,88 = 127$. La moyenne des produits correspondants des deux corps est $\frac{127 + 142}{2} = 134,5$.

» Je donne encore des exemples de quelques composés du carbone, de l'hydrogène et de l'oxygène, en les choisissant parmi ceux qui ont les plus forts poids atomiques, puis des composés organiques du chlore et du soufre,

en indiquant chez ces derniers par des lettres grasses ceux où le soufre n'entre, lui aussi, qu'avec son demi-coefficient :

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| $C^{12}H^6$ | $78 \times 0,85 = 66$ | $C^{20}H^{16}$ | $136 \times 0,86 = 116,96$ | $C^{20}H^{16}(HO)^2$ | $154 \times 0,903 = 139$ |
| $66 + 3$ | (69) | $110 + 8$ | (118) | $110 + 8 + 18$ | (136) |
| $C^{14}H^8O^2$ | $108 \times 0,99 = 107$ | $C^{14}H^6O^4$ | $122 \times 1,08 = 132$ | $C^{32}H^{32}$ | $224 \times 0,789 = 176$ |
| $77 + 4 + 30$ | (111) | $(77-8) + 60$ | (129) | $32 \times 5,5$ | (176) |
| $C^{10}H^{10}O^2(HO)^2$ | $104 \times 0,987 = 103$ | $(C^4H^5)^2C^2\mathbf{O}^6$ | $108 \times 0,975 = 105$ | $C^{16}H^8O^4$ | $136 \times 1,09 = 140$ |
| $55 + 30 + 18$ | (103) | $44 + 11 + 45$ | (100) | $(87-4) + 60$ | (143) |
| $C^{20}H^{16}O^2$ | $152 \times 0,99 = 150$ | $C^{30}H^{16}O^2$ | $212 \times 1,029 = (218)$ | $C^{24}H^{16}O^4$ | $192 \times 1,007 = 193$ |
| $110 + 8 + 30$ | (148) | $175 + 8 + 30$ | (213) | $132 + 60$ | (192) |
| $C^2O^2Cl^2$ | $99 \times 1,43 = 142$ | $C^4H^2Cl^2$ | $95 \times 1,25 = 121$ | $C^2HCl^3$ | $118,5 \times 1,48 = 172$ |
| $11 + 30 + 102$ | (143) | $(22-2) + 102$ | (122) | $11 + 153$ | (164) |
| $\mathbf{C}^6\mathbf{H}^5\mathbf{O}^4Cl$ | $108,5 \times 1,139 = 124$ | $\mathbf{C}^6\mathbf{H}^4\mathbf{O}^4, Cl^2$ | $142 \times 1,25 = 178,75$ | $C^6(O^4)Cl^6$ | $291 \times 1,705 = 496$ |
| $71 + 51$ | (122) | $71 + 102$ | (173) | $66 + 120 + 306$ | (492) |
| $C^4HCl^3O^2$ | $147,5 \times 1,518 = 224$ | $C^4H^6\mathbf{S}^2$ | $62 \times 0,83 = 51,6$ | $(C^4H^5)^2\mathbf{S}^2$ | $90 \times 0,825 = 74,25$ |
| $(44-2) + 153 + 30$ | (225) | $22 + 32$ | (54) | $44 + 32$ | (76) |
| $C^{10}H^{10}O^4\mathbf{S}^2$ | $136 \times 1,032 = 143$ | $C^{10}H^{10}(\mathbf{OS})^2S^2$ | $150 \times 1,07$ 160 | $C^6H^6(\mathbf{OS})^2S^2$ | $122 \times 1,143$ 139 |
| $55 + 60 + 32$ | (147) | $55 + (15 + 32) + 64$ | (167) | $33 + (15 + 32) + 64$ | (144) |
| $C^6H^6\mathbf{S}^4S^2$ | $138 \times 1,159$ 160 | $C^{10}H^{12}\mathbf{S}^2$ | $104 \times 0,845$ 87,88 | $C^{20}H^{22}S^4$ | $206 \times 0,918$ 189 |
| $33 + 64 + 64$ | (161) | $56 + 32$ | (88) | $110 + 11 + 64$ | (185) |

» Les composés du brome et de l'iode offrent un peu moins de régularité; les coefficients densitaires varient comme 1, 3, 5, 7 quand la formule contient 1, 2, 3 ou 4 équivalents, de sorte que 140 correspondant à Br, 420 répond à $Br^2$, 700 à $Br^3$, 980 à $Br^4$ :

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| $PbBr^3$ | $271 \times 2,85 = 772$ | $Si^2HBr^3$ | $269 \times 2,6 = 699$ | $CBr^2$ | $172 \times 2,436 = 419)$ |
| $71 + 700$ | (771) | | (700) | | (420) |
| $C^2H^3Br$ | $95 \times 1,66 = 157$ | $C^4H^3Br$ | $107 \times 1,52 = 162$ | $C^4H^5Br$ | $109 \times 1,47 = 160$ |
| $11,5 + 140$ | (151,5) | $21 + 140$ | (161) | $21 + 140$ | (161) |
| $C^{10}H^{11}Br$ | $151 \times 1,2059 = 182$ | $C^6H^5Br^3$ | $281 \times 2,436 = 684$ | $C^4H^2Br^4$ | $367 \times 2,88 = 996,5$ |
| $55 + 140$ | (195) | | (700) | $22 + 980$ | (1002) |

» Je dis que l'iode présente les mêmes faits :

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| $C^4H^3I$ | $154 \times 1,98 = 305$ | $C^4H^5I$ | $136 \times 1,975 = 308$ | $C^2H^2I^2$ | $268 \times 3,342 = 895,656 (3 \times 298)$ |

» Cette règle permettrait donc de calculer la densité qu'aura à l'état liquide une substance dont on n'aurait que la formule. Il suffit de la rapprocher de la relation existant entre le poids moléculaire et la densité de vapeur, et de la loi des chaleurs spécifiques, pour en montrer l'importance. »

CHIMIE. — *Sur le sous-chlorure d'argent.* Note de M. **Guntz.**

« J'ai montré, dans une précédente Communication, que l'on pouvait obtenir du sous-chlorure d'argent pur par l'action du trichlorure de phosphore sur le sous-fluorure d'argent. Ayant préparé une certaine quantité de sous-chlorure d'argent, j'ai pu en étudier les propriétés.

» Suivant la température à laquelle il est obtenu, le sous-chlorure a une couleur variant du rouge violet foncé au violet noir ; l'action de la lumière tend à donner la modification noire sans perte de chlore, du moins après quelques jours d'insolation seulement.

» Sous l'action de la chaleur, le sous-chlorure se décompose en donnant de l'argent et du chlorure d'argent. Cette décomposition est facilement visible par suite du changement de teinte du sous-chlorure, qui devient jaune pâle, coloration due au chlorure d'argent fondu. L'action de l'acide nitrique étendu ($1\,\text{éq.} = 2^{\text{lit}}$) est absolument nulle ; ainsi $50^{cc}$ d'acide nitrique étendu, laissés au contact pendant vingt-quatre heures avec $2^{gr}$ de $Ag^2Cl$, n'ont pas donné de louche appréciable par addition d'une solution de chlorure de sodium.

» L'acide nitrique concentré réagit surtout à chaud sur le sous-chlorure d'argent ; on obtient alors du chlorure d'argent plus ou moins mélangé de sous-chlorure, formant ainsi des laques diversement colorées (photochlorures de Carey Lea).

» Le cyanure de potassium dissout rapidement le sous-chlorure d'argent en le décomposant

$$Ag^2Cl + KCy = Ag + AgCy,$$

dissous dans l'excès de KCy.

» Cette réaction m'a permis de déterminer la chaleur de formation de ce composé.

» J'ai vérifié ainsi qu'un poids déterminé de chlore se combinant, soit à Ag, soit à $Ag^2$, dégage sensiblement la même quantité de chaleur, un peu plus cependant en se combinant à $Ag^2$.

» J'ai trouvé

$$Ag^2 + Cl = Ag^2Cl \ldots\ldots + 29^{Cal},7$$

tandis que

$$Ag + Cl = AgCl \ldots\ldots + 29^{Cal},2$$

» C'est un fait du même ordre que celui trouvé pour le sous-chlorure d'argent où l'on a

$$Ag^2 + Fl = Ag^2Fl \ldots\ldots\ldots\ldots + 24^{Cal},9$$
$$Ag + Fl = Ag\,Fl \ldots\ldots\ldots\ldots + 25^{Cal},6$$

» Connaissant la chaleur de formation de $Ag^2Cl$, on peut calculer celle qui se dégage dans la réaction

$$2\,AgCl = Ag^2Cl + Cl\,;$$

on trouve que cette réaction absorbe $28^{Cal},7$.

» Ce fait est très important, en raison du rôle du sous-chlorure d'argent en Photographie : j'y reviendrai. »

CHIMIE. — *Action exercée par la présence des sels minéraux de potassium sur la solubilité du chlorate de potasse.* Note de M. **Ch. Blarez**.

« **1.** Nous avons eu occasion d'étudier depuis longtemps la solubilité du chlorate de potasse dans l'eau pure, solubilité que nous calculons avec la formule suivante, indiquant la quantité de sel dissous dans $100^{cc}$ de liqueur, pour des températures comprises entre 0° et 30°,

$$(1) \qquad Q_\theta = 3,2 + 0,109\theta + 0,0043\theta^2.$$

» **2.** Les solutions saturées de chlorate de potasse, additionnées de potasse caustique ou d'un sel soluble de potassium, laissent déposer une partie du chlorate dissous, *conformément à ce qui se passe pour les autres sels neutres du même métal.*

» Les expériences relatées ci-dessous, faites à la température de 13° avec des quantités croissantes de bromure de potassium, montrent la marche du phénomène.

| Poids du KBr pour 100. | K correspondant. | Total des sels dissous. | $ClO^3K$ dissous pour 100. | $ClO^3K + K$. |
|---|---|---|---|---|
| gr | gr | gr | gr | |
| 0,20 ........ | 0,065 | 5,38 | 5,18 | 5,24 |
| 0,40 ........ | 0,130 | 5,60 | 5,20 | 5,33 |
| 0,60 ........ | 0,195 | 5,80 | 5,20 | 5,39 |

| Poids du K Br pour 100. | K correspondant. | Total des sels dissous. | $ClO^3K$ dissous pour 100. | $ClO^3K + K$. |
|---|---|---|---|---|
| gr 0,80 ........ | gr 0,260 | gr 5,86 | gr 5,06 | 5,32 |
| 1,00 ........ | 0,327 | 6,04 | 5,04 | 5,36 |
| 2,00 ........ | 0,654 | 6,60 | 4,60 | 5,25 |
| 3,00 ........ | 0,980 | 7,20 | 4,20 | 5,18 |
| 4,00 ........ | 1,308 | 8,08 | 4,00 | 5,30 |
| 6,00 ........ | 1,960 | 9,46 | 3,46 | 5,42 |
| 8,00 ........ | 2,616 | 10,80 | 2,80 | 5,41 |
| 10,00 ........ | 2,924 | 12,40 | 2,40 | 5,32 |
| | | Moyenne......................... | | 5,32 |

» Les résultats de ces expériences font voir que la somme du chlorate, resté en dissolution, et du potassium du bromure introduit dans la liqueur est constante, et que, de plus, ce nombre constant est égal au poids de chlorate que peut dissoudre l'eau pure dans les mêmes conditions. En effet, pour une température de 13°, le calcul donne 5gr,34 de sel pour 100 parties; l'expérience directe, faite en même temps que les essais ci-dessus, nous a fourni le nombre 5gr,31. Ces deux chiffres sont très voisins de la moyenne, 5,32.

» Dans les solutions de sulfate de potasse, le phénomène de précipitation est un peu différent, parce que ce n'est pas le potassium du sel étranger, mais bien le poids de l'hydrate de potasse qui lui correspond, qu'il faut ajouter au sulfate resté dissous, pour obtenir une somme égale à la quantité de sulfate potassique que dissoudrait l'eau pure dans les mêmes conditions de température.

» Quoi qu'il en soit, et pour des températures qui ne soient pas trop éloignées de 13° (puisque nous n'avons pas étendu encore nos expériences), on peut établir une formule représentant la solubilité du chlorate de potassium dans les solutions des sels potassiques.

» Cette formule, donnant la quantité dissoute dans 100 parties, est la suivante :

$$(2) \qquad Q_\theta = (3,2 + 0,109\theta + 0,0043\theta^2) - \text{K du sel ajouté}.$$

» 3. Les sels minéraux neutres de potassium se comportent, vis-à-vis des solutions saturées de chlorate potassique, comme le bromure de la même

base. C'est ce que démontrent nettement les expériences relatées dans le Tableau suivant :

| Sel ajouté. | Quantité pour 100. | K correspondant. | Température. | Chlorate dissous pour 100 trouvé. | Chlorate dissous pour 100 calculé. |
|---|---|---|---|---|---|
| | gr | gr | ° | gr | gr |
| KOH........ | » | 1 | 14 | 4,47 | 4,56 |
| KCl......... | 1,91 | 1 | » | 4,45 | 4,56 |
| KCl......... | 3,82 | 2 | » | 3,58 | 3,56 |
| KBr......... | 3,05 | 1 | » | 4,49 | 4,56 |
| KBr......... | 6,10 | 2 | » | 3,60 | 3,56 |
| KI.......... | 4,25 | 1 | » | 4,59 | 4,56 |
| KI.......... | 8,51 | 2 | » | 3,65 | 3,56 |
| $AO^3K$....... | 2,59 | 1 | » | 4,51 | 4,56 |
| $AO^3K$....... | 5,18 | 2 | 15 | 3,88 | 3,80 |
| $SO^4K^2$....... | 2,23 | 1 | » | 4,71 | 4,80 |
| $SO^4K^2$....... | 4,46 | 2 | » | 3,98 | 3,80 |
| $CrO^4K^2$...... | 2,42 | 1 | » | 4,72 | 4,80 |
| $CrO^4K^2$...... | 4,85 | 2 | » | 3,93 | 3,80 |

» Ces résultats sont donc conformes, dans ce qu'ils ont de plus général, à ce que nous avons déjà dit dans nos précédentes Communications sur ce même sujet (séances des 23 février, 13 avril et 27 avril 1891).

» Il est facile d'ores et déjà de remarquer que l'analyse minutieuse de tous ces faits permet de déduire d'importantes considérations théoriques sur la nature de certaines solutions et sur l'état des sels dissous. »

ÉLECTROCHIMIE. — *Électrolyse par fusion ignée des sels de bore et du silicium.* Note de M. **Adolphe Minet.**

« J'ai cherché à généraliser la méthode, avec laquelle j'avais réussi l'*électrométallurgie* de l'aluminium ([1]), en l'appliquant à l'extraction des métalloïdes et des métaux dont les oxydes ne sont pas réductibles par le carbone. Les premiers résultats obtenus se rapportent au silicium et font l'objet de la présente Note.

» En décomposant par la pile un chlorure double d'aluminium et de sodium, renfermant un peu de silice, Henri Sainte-Claire Deville était arrivé à produire une espèce de fonte grise, fusible et cristallisée, formée

([1]) *Comptes rendus*, 17 février 1890.

d'une combinaison d'aluminium et de silicium. La proportion de silicium, dans cet alliage, peut s'élever aux $\frac{70}{100}$ de la masse totale.

» Si l'on attaque cette masse métallique par l'acide chlorhydrique, on obtient du silicium graphitoïde. Lorsqu'on opère sur des alliages pauvres en silicium, le métalloïde se présente sous la forme d'une poudre fine, dont chaque grain conserve une structure cristalline; avec les alliages riches, le silicium est mis en liberté sous la forme de lames métalliques brillantes.

» Dans le procédé que j'ai étudié, le sel d'aluminium employé par Deville est remplacé par un mélange de chlorure de sodium, 60 parties, et de fluorure double d'aluminium et de sodium, 30 parties. On ajoute à ces sels, au moment de leur fusion, de l'alumine, 5 parties, et de la silice, 5 parties. La silice peut être à l'état libre ou alliée avec l'alumine.

» Le bain fondu ne dissout que de faibles quantités d'alumine et de silice; la majeure partie de ces oxydes y reste purement et simplement en suspension; à l'état pâteux, lorsque leurs proportions correspondent à celles du silicate d'alumine.

» Nous avons vu que le fluorure double d'aluminium et de sodium présente, depuis sa température de fusion, 700°, jusqu'à une température voisine de 1000°, des conditions de *fluidité* et de *fixité* qui assurent à l'électrolyse une marche régulière et de longue durée sans perte importante par volatilisation, ce qui ne peut être obtenu avec les chlorures ([1]).

» *Théorie de la réaction.* — Au passage du courant, le fluorure d'aluminium est d'abord décomposé; le fluor qui se porte à l'électrolyse positive y rencontre de l'alumine et de la silice qu'il transforme en fluorure d'aluminium et en fluorure de silicium; ces deux sels se combinent avec le fluorure de sodium devenu libre pour former des fluorures doubles et sont décomposés à leur tour.

» L'alimentation s'opère avec un mélange d'oxyfluorure d'aluminium ($Al^2Fl^3, 3Al^2O^3$), d'alumine et de silice; la proportion de ces divers sels variant avec la quantité de silicium que doit renfermer l'alliage.

» Le bain est contenu dans un creuset de fonte, garni de charbon intérieurement et qui sert de cathode; les anodes sont constituées par des plaques de charbon aggloméré.

» *Relation entre les constantes du courant et de l'électrolyte.* — Pour une surface donnée d'anodes et des densités de courant (intensités par centi-

(3) *Comptes rendus*, 9 juin 1890.

mètre carré), variant entre zéro et un maximum δ fixé par l'expérience, les constantes du courant et de l'électrolyte satisfont à l'équation

$$\varepsilon = e + \rho I,$$

dont les termes sont connus ([1]).

» La valeur de la force contre-électromotrice *e* subit des variations suivant qu'on réalise l'électrolyse d'un ou de plusieurs sels.

» Le Tableau suivant indique ces variations; les chiffres qu'il renferme se rapportent à un seul et même bain, sur lequel on opérait des électrolyses fractionnées; on éliminait ainsi, et successivement, les sels de fer et de silicium qui s'y trouvaient en faible proportion.

» Pendant toute la durée de l'opération, le bain était alimenté avec du chlorure de sodium et du fluorure d'aluminium, de manière à maintenir constante sa résistance électrique ρ. Température, 850°.

| Périodes. | Nature du métal ou de l'alliage déposé. | Maximum de densité à l'anode δ. | Force électromotrice *e*. | Résistance électrique ρ. |
|---|---|---|---|---|
| | | amp | volt | ohm |
| 1 | Fer | 0,15 | 0,54 | 0,009 |
| 2 | Fer (traces de silicium) | 0,20 | 0,75 | 0,0093 |
| 3 | Ferro-silicium | 0,25 | 1,37 | 0,0089 |
| 4 | Ferro-silicium (traces d'aluminium) | 0,30 | 1,54 | 0,009 |
| 5 | (Traces de fer) silicium-aluminium | 0,30 | 1,75 | 0,008 |
| 6 | (Traces de silicium) aluminium | 0,50 | 2,15 | 0,0085 |
| 7 | Aluminium (traces de sodium) | 1,00 | 2,50 | 0,0087 |

» *Application industrielle.* — Ces expériences démontrent qu'on peut arriver, en traitant électriquement les minerais d'aluminium (bauxites blanche et rouge) et les silicates d'alumine naturels, à produire toute la série des alliages de fer, silicium, aluminium, et, à la fin de l'opération, l'aluminium chimiquement pur.

» Il a été procédé à quelques essais à la traction sur ces alliages et l'aluminium à un grand degré de pureté, qui, je crois, offrent quelque intérêt.

---

([1]) *Comptes rendus*, 27 octobre 1890.

| Composition de l'alliage. | | | Nature du travail. Coulé. | | Forgé. | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Aluminium pour 100. | Silicium. | Fer. | Charge à la rupture par millim. carré. | Allongement pour 100. | Charge à la rupture par millim. carré. | Allongement pour 100. |
| | | | kg | | kg | |
| 95,5 | 0,33 | 0,17 | 10 | 20 | 12,3 | 9,25 |
| 98,4 | 1,33 | 0,63 | 12,3 | 6,4 | 13,9 | 21 |
| 97,67 | 1,74 | 0,59 | 12,4 | 8,57 | 13,3 | 9,18 |
| 96,80 | 1,60 | 1,60 | 14,5 | 3,6 | 15,5 | 10 |
| 92,60 | 6,10 | 1,30 | 12,6 | 1,4 | 15,6 | 2,75 |
| 89,80 | 8,90 | 1,57 | 17,1 | 2,85 | 19,7 | 9,18 |
| 93,40 | 1,00 | 6,6 | 6,2 | 0,70 | 7,75 | 0 |

» Chose intéressante à noter : les alliages déjà riches en silicium, comme celui qui renferme 8,9 pour 100 de ce métalloïde, présentent à la traction des qualités bien supérieures à celles de l'aluminium pur [1].

» *Électrolyse des sels de bore.* — Je n'ai pas encore fait d'étude suivie sur ce sujet, mais on peut admettre *a priori* qu'il suffira, pour réaliser cette électrolyse, de remplacer, dans le bain à base de fluorure d'aluminium, la silice, par l'anhydride borique.

» On obtiendra ainsi un alliage de borure d'aluminium où le bore pourra atteindre une proportion égale aux $\frac{80}{100}$ de la masse totale.

» On l'extraira facilement en attaquant la masse métallique par la soude caustique concentrée, qui dissoudra l'aluminium et l'acide chlorhydrique qui enlèvera les dernières traces de fer. »

CHIMIE. — *Sur deux nouvelles combinaisons cristallisées du chlorure platinique avec l'acide chlorhydrique.* Note de M. **Léon Pigeon** [2], présentée par M. Troost.

« On n'a décrit jusqu'ici qu'une seule combinaison de l'acide chlorhydrique avec le chlorure de platine au maximum, c'est l'acide chloroplati-

(1) Les essais à la traction ont été effectués dans le laboratoire de M. Le Verrier, au Conservatoire des Arts et Métiers.

(2) Travail fait au laboratoire de Chimie de l'École Normale supérieure.

nique; il répond à la formule

$$PtCl^4.2HCl.6H^2O.$$

» On peut obtenir toutefois deux autres combinaisons qui répondent aux formules

$$PtCl^4.2HCl.4H^2O,$$
$$PtCl^4.HCl.2H^2O.$$

L'une et l'autre dérivent de l'acide chloroplatinique.

» I. Les cristaux rouges d'acide chloroplatinique sont dissous dans une petite quantité d'eau. On ajoute à cette liqueur très concentrée une grande quantité d'acide sulfurique. Il se dépose alors un précipité jaune qui se rassemble au fond. En l'examinant au microscope, on reconnaît qu'il est formé de cristaux très nets, qui agissent énergiquement sur la lumière polarisée. Ces cristaux sont déliquescents; pour les débarrasser du liquide qui les baigne, on les laisse séjourner sur une plaque de porcelaine dégourdie, dans une atmosphère sèche. L'analyse de cette matière a été faite en la chauffant avec du carbonate de soude et pesant le platine et le chlorure d'argent.

» Voici les résultats de l'analyse :

| | Calculé pour $PtCl^4.2HCl.4H^2O$. | Trouvé. |
|---|---|---|
| Platine | 40,45 | 40,07 |
| Chlore | 44,18 | 44,78 |
| Hydrogène et eau | 15,37 | 15,04 (par différence) |

» On voit donc que l'on peut, à froid, par l'action de l'acide sulfurique concentré, obtenir un produit cristallisé qui ne diffère de l'acide chloroplatinique que par deux molécules d'eau en moins, la totalité de l'acide chlorhydrique restant présente dans la combinaison.

» II. On obtient le second chlorhydrate de chlorure en chauffant à 100°, dans le vide, l'acide chloroplatinique en présence de potasse fondue. L'acide chloroplatinique est contenu dans un tube à essais, et celui-ci introduit dans un autre tube contenant la potasse et qu'on scelle après y avoir fait le vide. La région qui contient la matière est chauffée ensuite à 100°, au bain-marie, pendant deux ou trois journées. Les cristaux d'acide chloroplatinique, vers 60°, fondent dans leur eau de cristallisation en donnant un liquide très mobile; puis ce liquide dégage des bulles, de-

vient épais et donne finalement une matière solide, brun rougeâtre cristallisée. L'analyse donne pour ce corps la formule

$$PtCl^4.HCl.2H^2O.$$

| | Calculé. | Trouvé. I. | Trouvé. II. |
|---|---|---|---|
| Platine | 47,63 | 47,61 | 47,31 |
| Chlore | 43,33 | 43,26 | 43,49 |
| Hydrogène et eau | 9,04 | » | » |

» III. Si l'on chauffe ce dernier produit dans les mêmes conditions, mais vers 200°, au bain d'huile, le reste de l'acide chlorhydrique et de l'eau sont éliminés finalement et l'on obtient le chlorure platinique anhydre. Ce dernier ne perd pas de chlore tant que la température est inférieure à 220°. Mais, dans la vapeur de mercure, la moitié du chlore du chlorure platinique est chassée : il reste du chlorure platineux.

| | Calculé. | Trouvé. |
|---|---|---|
| Platine | 73,31 | 73,33 |
| Chlore | 26,69 | 26,27 |

» IV. On voit, en résumé, qu'il est facile de faire perdre à l'acide chloroplatinique l'acide chlorhydrique et l'eau qu'il contient, en les éliminant par parties. Si l'on réunit ensemble dans une parenthèse les produits qui sont chassés en même temps, on donnera à ce corps la formule

$$PtCl^4(HCl.2H^2O)(HCl.2H^2O)2H^2O.$$

» Les résultats précédents sont donc en parfait accord avec les remarques générales faites par M. Engel sur les chlorhydrates de chlorures (*Annales de Chimie et de Physique*, 6e série, t. XVII, p. 379), et mettent en évidence l'importance de l'hydrate $HCl + 2H^2O$ obtenu cristallisé depuis longtemps par MM. Pierre et Puchot. »

CHIMIE. — *Sur le salicylate de bismuth*. Note de M. **H. Causse**.

« De tous les procédés de préparation du salicylate de bismuth, celui qui consiste à l'obtenir par double décomposition, entre un sel de bismuth dissous et un salicylate alcalin, semble réaliser, au premier abord, les con-

ditions les plus simples. Malheureusement, la simplicité devient une difficulté réelle et que l'on a cherché à tourner par l'emploi des solutions alcooliques ou glycériques, si la double décomposition est pratiquée dans les conditions ordinaires.

» Les sels de bismuth ne sont solubles dans l'eau qu'avec le concours des acides, et ceux-ci déplacent l'acide salicylique de ses combinaisons. Comme il est insoluble dans l'eau, on obtient un mélange formé d'un salicylate et d'acide salicylique, auquel s'ajoutent les produits de l'action de l'eau sur les sels de bismuth, et le tout constitue un composé indéfinissable. Un salicylate de composition régulière ne pouvait donc être obtenu qu'à la double condition d'opérer en liqueur chimiquement neutre et de s'affranchir de l'action secondaire de l'eau.

» Quelques essais dirigés dans cette voie nous avaient conduit à des résultats satisfaisants, mais compliqués, et c'est en cherchant à les simplifier que nous avons observé les faits qui suivent, et sur lesquels nous avons établi un procédé de préparation du salicylate de bismuth.

» L'eau, on le sait, dissocie les sels de bismuth ; elle provoque dans leurs solutions un dédoublement suivi de la précipitation d'un sel basique, tandis que l'acide, dégagé de la combinaison, entre en solution et vient contribuer à maintenir la stabilité de la partie dissoute.

» Jusqu'ici on a eu recours aux acides pour éviter cette scission ; mais nous avons trouvé que certains sels ammoniacaux, et en particulier le chlorhydrate d'ammoniaque, s'opposent à l'action dissociante de l'eau et jouent, à l'égard du sel de bismuth, le rôle de l'acide ajouté pour le faire entrer en solution.

» On sature un volume quelconque d'acide chlorhydrique, de carbonate ou de sous-nitrate de bismuth, en ayant soin d'en laisser un léger excès ; après quelques heures de contact et quand le carbonate refuse de se dissoudre, on ajoute du chlorhydrate d'ammoniaque en solution concentrée ; aussitôt l'acide, supplanté dans ses fonctions, devient apte à dissoudre le carbonate, que l'on ajoute par petites portions, et disparaît totalement, en donnant du chlorure de bismuth, soluble dans le sel ammoniac. On arrive aussi au même résultat en neutralisant avec une solution d'ammoniaque dans le chlorure d'ammonium, comme on le verra plus loin.

» Nous nous sommes assuré que, pris séparément, le pouvoir dissolvant du sel ammoniac est nul ou à peu près sur le carbonate et le sous-nitrate, et que, d'autre part, les réactions générales n'ont pas disparu. L'eau

pure, par exemple, ajoutée à la solution précédente, détermine une précipitation de sel basique, tandis que la solution concentrée de sel ammoniac la laisse limpide et sans changement au moins apparent, ce qui permet de dire que le chlorure d'ammonium se borne à remplacer l'acide, ajouté pour dissoudre dans l'eau un sel de bismuth et éviter sa dissociation.

» Nous n'insisterons pas davantage sur un point que nous nous proposons de développer, dans une Note postérieure, n'ayant en vue pour le moment que la préparation du salicylate de bismuth basée sur les observations précédentes.

» On prend 100$^{gr}$ de sous-nitrate de bismuth que l'on dissout dans l'acide chlorhydrique concentré; il y a échauffement, dégagement de vapeurs nitreuses, et le sel entre en solution; on laisse reposer et la liqueur éclaircie est reçue dans 1$^{lit}$ d'une solution pure et saturée à la température ordinaire de sel ammoniac. Il reste maintenant à supprimer l'acide libre; on y parvient, mais lentement, en ajoutant du sous-nitrate autant que la solution peut en dissoudre, d'une manière plus rapide et plus complète, si l'on neutralise la liqueur avec de l'ammoniaque dissoute dans la solution saturée de chlorure d'ammonium; les premières portions d'alcali y déterminent un précipité, mais celui-ci disparaît tant que la liqueur contient de l'acide libre, et, quand il persiste, la solution bismuthique, qui remplit dès lors toutes les conditions de neutralité désirée, est mélangée avec la suivante :

| | |
|---|---|
| Salicylate de soude . . . | [illegible] |
| Solution de sel ammoniac saturée.......... | 500$^{gr}$ |

» Au début, aucun précipité ne se forme; mais, à peine quelques secondes se sont-elles écoulées, que le liquide se remplit d'une volumineuse cristallisation de salicylate de bismuth.

» Le liquide est jeté dans un entonnoir, garni à la douille d'un tampon de coton, et, lorsque l'eau mère est écoulée, on reçoit le sel dans un vase; il y est lavé à plusieurs reprises jusqu'à élimination du chlorhydrate d'ammoniaque, puis essoré et séché à la température ordinaire.

» Ainsi obtenu, le salicylate de bismuth est cristallisé en prismes microscopiques, incolores et d'aspect assez semblable au sulfate de quinine déshydraté. Il est insoluble dans l'eau, décomposé par les acides et les alcalis, et offre les caractères généraux des sels de bismuth.

» L'eau froide est sensiblement sans action sur lui, ce qui se conçoit,

aucun des constituants du salicylate de bismuth, pris séparément, n'étant soluble dans ce liquide; il n'existe aucune raison de séparation.

» Traité par l'eau bouillante, il est dissocié, et l'acide salicylique séparé cristallise par refroidissement.

» L'alcool absolu le décompose complètement; en épuisant, à trois reprises différentes, $4^{gr}$ de salicylate par $50^{gr}$ d'alcool, nous avons obtenu de l'oxyde de bismuth.

» La chaleur agit d'une manière semblable; le salicylate maintenu à 50° perd la majeure partie de l'acide salicylique qui vient cristalliser sur les parties froides; à 100° la séparation est complète. Chauffé brusquement, il dégage des vapeurs, entre en fusion, la température s'élève et l'on arrive sans arrêt du thermomètre à la décomposition charbonneuse.

» *Composition.* — Le métal a été dosé par la voie sèche, en utilisant la facilité avec laquelle l'acide salicylique se sépare. Cette opération doit être conduite avec soin, car le sel très léger est facilement entraîné par les vapeurs d'acide salicylique. Quant à l'eau de cristallisation, nous en avons déduit son existence et sa quantité de l'analyse.

» Nous avons trouvé les proportions suivantes, qui représentent une moyenne de quatre analyses :

| | Trouvé. | | Calculé pour la formule $Bi(C^7H^5O^3)^3 4H^2O$. |
|---|---|---|---|
| C | 35,95 | C | 36,363 |
| H | 3,15 | H | 3,316 |
| O | 29,75 | O | 30,014 |
| Bi | 29,80 | Bi | 30,303 |

C'est donc du salicylate neutre avec 4 molécules d'eau de cristallisation. »

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la chaleur de dissolution et la solubilité de quelques corps dans les alcools méthylique, éthylique et propylique.* Note de M. W. Timofeiew.

« Dans une Note précédente, j'ai donné les chaleurs de dissolution de quelques acides organiques dans les trois alcools, et j'ai indiqué une certaine relation qui existe, à mon avis, entre les chaleurs de dissolution et la solubilité moléculaire de ces corps. J'ai fait, en outre, quelques expé-

riences avec le bichlorure de mercure, l'iodure de cadmium, l'urée et la naphtaline; je communique aujourd'hui les résultats.

» La Table suivante donne les chaleurs de dissolution à la température 12°-14° :

*Table I.*

| Substances. | Concentration pour 100. | Chaleur de dissolution dans l'alcool méthylique. | éthylique. | propylique. |
|---|---|---|---|---|
| | | Cal | Cal | Cal |
| Iodure de cadmium ....... | $7\frac{1}{2}$ | +6,65 | +4,31 | +2,66 |
| Bichlorure de mercure .... | 11 | +0,94 | 0,00 [1] | −1,1 |
| Naphtaline............ .. | $2\frac{1}{2}$ | −4,50 | −4,38 | −4,28 |
| Urée.................... | $1\frac{1}{2}$ | −2,21 | −3,08 | −2,76 |

» Les solubilités moléculaires sont les suivantes :

*Table II.*

| Substances. | Température. | Quantités de molécules de l'alcool méthylique. | éthylique. | propylique. |
|---|---|---|---|---|
| | ° | mol | mol | mol |
| Iodure de cadmium .... ... | 20 | 5,2 | 7 | 9,8 |
| Bichlorure de mercure .. .. | 8,5 | 25 | 13,1 | 20,3 |
| » ..... | 20 | 16,2 | 12,4 | 18 |
| » ..... | 38,2 | 6,8 | 10,6 | 14,6 |
| Naphtaline............... | 11 | 84 | 45 | 33 |
| Urée..................... | 20 | 8,7 | 24,5 | 39,2 |
| » ..................... | 40 | 5,1 | 14,3 | 20 |

» En comparant ces deux Tables, nous retrouvons pour l'iodure de cadmium et la naphtaline la relation signalée précédemment, à savoir : la solubilité moléculaire et la chaleur de dissolution varient en sens inverse.

» Le cas du bichlorure de mercure est un peu plus compliqué. Si l'on construit les courbes de solubilité, en prenant pour coordonnées la température et le nombre de molécules d'alcool, nécessaires pour dissoudre une molécule de substance, on obtient des courbes dont la marche est comparable pour les alcools autres que l'alcool méthylique; pour le dernier, la courbe correspondante s'incline vers l'axe des températures beaucoup plus rapidement que les deux autres et vient les couper toutes deux

(1) Une absorption de chaleur insignifiante; d'après Rickering, cette chaleur de dissolution est nulle.

entre 8° et 35°; elle paraît ne reprendre une marche normale qu'au delà de cette température.

» Ce fait tient peut-être à l'existence d'une combinaison de bichlorure de mercure et d'alcool méthylique, combinaison que j'ai pu obtenir en effet : la solution $HgCl^2 + 25\,CH^4O$ dépose dans le voisinage de 0° des feuillets d'un composé, dont l'analyse correspond à la formule

$$HgCl^2 + 2\,CH^4O.$$

Les autres alcools, dans les mêmes conditions, n'ont rien donné de semblable.

» Ainsi, si nous comparons la solubilité à 35° et la chaleur de dissolution, nous observons la même relation que dans les autres cas.

» L'urée seule paraît faire exception : sa solubilité et la chaleur de dissolution dans l'alcool éthylique sont toutes deux plus grandes que dans l'alcool propylique.

» Si l'on calcule les rapports de la chaleur de dissolution d'une même substance dans les deux premiers alcools méthylique et éthylique d'une part, et, d'autre part, dans les deux derniers alcools propylique et éthylique, ces deux rapports sont dans quelques cas sensiblement les mêmes :

*Table III.*

| Substances. | $\frac{\text{Chal. de diss. dans l'alc. éthyl.}}{\text{Chal. de diss. dans l'alc. méthyl.}}$. | $\frac{\text{Chal. de diss. dans l'alc. propyl.}}{\text{Chal. de diss. dans l'alc. éthyl.}}$. |
|---|---|---|
| Acide oxalique anhydre. | 1,46 | 1,48 |
| Acide succinique ...... | 1,04 | 1,05 |
| Iodure de cadmium .... | 0,65 | 0,62 |
| Naphtaline ............ | 0,97 | 0,98 |

» Ce fait, qui paraît se retrouver dans quelques cas aussi pour les solubilités, montre bien quelle liaison étroite peut exister entre la solubilité et la chaleur moléculaire de dissolution en solutions étendues dans les dissolvants comparables. »

ZOOLOGIE. — *Sur les Stellérides recueillis dans le golfe de Gascogne, aux Açores et à Terre-Neuve pendant les campagnes scientifiques du yacht* l'Hirondelle. Note de M. **Edmond Perrier**, présentée par M. Alph. Milne-Edwards.

« Le nombre des espèces d'Étoiles de mer recueillies durant les campagnes de l'*Hirondelle*, dirigées par S. A. S. le prince Albert de Monaco, s'é-

lève à 33, réparties en 26 genres. Neuf de ces espèces sont nouvelles; quatre appartiennent à des genres déjà connus, mais dont un est encore mal défini (*Pedicellaster parvulus*, sp. nov.), et dont trois n'ont été caractérisées qu'à l'occasion de la campagne du *Challenger* (*Mediaster stellatus*, sp. nov.; *Plutonaster granulosus*, sp. nov.; *Dytaster intermedius*, sp. nov.); une cinquième (*Stolasteras neglecta*, sp. nov.) fait partie d'une coupe du genre *Asterias*, démembrée comme sous-genre par Perry Sladen; les quatre autres doivent devenir les types de genres nouveaux; ce sont : les *Prognaster Grimaldii*, *Calycaster monœcus*, *Scleraster Guernei*, *Hexaster obscurus*. Sept espèces ne sont connues que depuis peu et font partie de la série des espèces qui habitent les grandes profondeurs; ce sont : *Brisinga coronata*, Sars; *Neomorphaster Talismani*, Perrier; *Pentagonaster crassus*, Perrier; *P. Gosselini*, Perrier; *Pentaster venustus*, Sladen; *P. limbatus*, Sladen; *Plutonaster bifrons*, W. Thomson. Ces sept formes constituent, par conséquent, encore d'intéressantes récoltes. Les genres nouveaux appartiennent respectivement à autant de familles ou sous-familles différentes, celles des *Zoroasterinæ*, *Stichasterinæ*, *Asteriidæ*, *Pterasteridæ*.

» Les *Prognaster* sont de grandes Étoiles de mer à bras longs et grêles, rappelant ceux de l'espèce du *Talisman* que j'ai décrite sous le nom de *Zoroaster longicauda* (¹); mais les *Prognaster* se font remarquer : 1° par la constitution du squelette de leur disque dorsal qui comprend, comme chez les Crinoïdes, une dorso-centrale, cinq petites sous-basales, cinq grandes basales, après lesquelles viennent les premières radiales ou carinales; 2° par le squelette de leurs bras dont la carinale et les dorso-marginales prédominent d'une manière remarquable sur les autres plaques, au nombre de 11, qui constituent chaque arceau dorsal. Leurs plaques ne sont pas garnies d'écailles comme chez les *Pholidaster*, Sladen, mais d'épines comme chez les *Zoroaster*.

» Les *Calycaster* sont de très petite taille, ils ont 5mm à 18mm de rayon : ce sont peut-être les jeunes de quelque forme apparentée aux *Neomorphaster*, Sladen. Ils se font remarquer par l'extrême simplicité de leur squelette, réduit : 1° pour le disque, à une *dorso-centrale* et cinq *basales*, les cinq *radiales* commençant déjà la série des *carinales;* 2° pour les bras, aux *carinales* ou médianes dorsales et à la double série des *marginales*. Le squelette ambulacraire a la structure normale; les tubes ambulacraires sont bi-

(¹) *Annales des Sciences naturelles*, 1885.

sériés, les pédicellaires croisés indiquent que ces petits Stellérides appartiennent à l'ordre des *Forcipulata*.

» Les *Sclerasterias* sont aussi de petite taille, mais le développement de toutes leurs parties indique qu'ils sont adultes. Ils sont voisins du *Stolasterias* par la disposition en rangées longitudinales des pièces de leur squelette qui, abstraction faite du squelette ambulacraire, comprend trois séries de plaques principales (carinales et marginales) et tout au moins, entre les marginales dorsales et les carinales, une rangée de *dorso-latérales* ou intermédiaires dorsales.

» L'*Hexaster obscurus* fait partie de la famille des *Pterasteridæ*. Il est voisin des *Marsipaster* et des *Calyptraster* de Sladen, qui ont été dragués par le *Challenger*, le premier entre Valparaiso et Juan Fernandez, le second sur la côte du Brésil; il provient de Terre-Neuve, comme le *Pedicellaster parvulus*, et de $155^{m}$ de profondeur. Ce genre est remarquable, parmi tous les autres *Pterasteridæ*, par ses six bras et sa surface dorsale convexe et relativement résistante. Il se distingue de *Marsipaster* par la brièveté de ses épines actino-latérales et par ses épines buccales supplémentaires indépendantes. Le nombre de ces épines (une au lieu de trois par plaque dentaire), le sépare de *Calyptraster* et indique une forme différente des dents.

» Il est intéressant, d'ailleurs, de retrouver à Terre-Neuve une forme de Stelléride dont les équivalents n'avaient encore été rencontrés que dans les mers australes.

» Les autres formes nouvelles que nous venons d'indiquer proviennent des régions profondes : le *Prognaster Grimaldii* a été dragué au nord des Açores, par $2870^{m}$ de profondeur; le *Calycaster monœcus* à l'est de Florès (Açores), par $1557^{m}$; le *Sclerasterias Guernei*, dans le golfe de Gascogne, de $240^{m}$ à $300^{m}$.

» Par la simplicité en quelque sorte théorique de leur squelette, les *Prognaster* et les *Calycaster* apportent un document du plus haut intérêt à la morphologie du squelette des Étoiles de mer. Le squelette du disque est, en effet, exactement constitué dans ces deux genres comme le squelette typique d'un Crinoïde, et c'est pourquoi nous appellerons *calicinales* les pièces fondamentales qui le constituent. Ces pièces sont au nombre de $2n+1$, si $n$ est le nombre des bras; en général, $n=5$ et $2n+1=11$, par conséquent. Les pièces *carinales* sont les équivalentes des radiales des Crinoïdes; quant aux marginales et aux pièces du squelette ambulacraire, si constantes chez les Stellérides, elles ne sont représentées, chez les Crinoïdes, que par des formations rudimentaires et qui font souvent défaut.

» Le squelette des Stellérides, plus complet que celui des Crinoïdes, a, par cela même, une morphologie propre sur laquelle je me propose de revenir dans une prochaine Communication, à l'occasion d'un travail d'ensemble sur les Stellérides recueillis par le *Talisman* et le *Travailleur*. »

BOTANIQUE. — *Sur l'équivalence des faisceaux dans les plantes vasculaires.* Note de M. **P.-A. Dangeard**, présentée par M. Duchartre.

« En Anatomie végétale, l'unité adoptée pour le système vasculaire est le faisceau; mais on l'interprète de bien des manières différentes.

» Ainsi, le faisceau ordinaire des Dicotylédones comprend un faisceau ligneux et un faisceau libérien superposés : il est dit *collatéral* par la plupart des auteurs; pour quelques autres, c'est un faisceau *unipolaire*. Chez plusieurs Monocotylédones le faisceau est constitué par un ilot libérien entouré par les vaisseaux ligneux : il est *concentrique;* chez la plupart des Cryptogames vasculaires, c'est, au contraire, le bois qui est entouré par le liber dans les cordons libéro-ligneux ; ces cordons libéro-ligneux sont alors considérés comme des faisceaux *concentriques*, plus rarement comme des faisceaux *bipolaires* ou leurs combinaisons, ou enfin comme des *stèles*. Le système vasculaire de la racine donne lieu aux mêmes difficultés d'interprétation; pour plusieurs anatomistes, c'est un faisceau *polyarche;* pour d'autres, un faisceau *multipolaire;* pour la plupart, ce système est formé par un nombre variable de faisceaux libériens et ligneux alternes.

» Je me propose, dans cette Note, d'établir l'équivalence des faisceaux dans l'ensemble des plantes vasculaires, en m'appuyant sur les résultats de mes observations en Anatomie végétale ([1]).

» C'est chez les Dicotylédones que les faisceaux ont été le mieux étudiés : on connaît leur course, leurs relations réciproques, leur structure, leurs combinaisons diverses dans un grand nombre d'espèces. Il est naturel de leur conserver le nom de faisceaux *collatéraux* et de les dire *fermés* ou *ouverts*, selon qu'ils possèdent une zone génératrice ou qu'ils en sont dépourvus.

([1]) P.-A. Dangeard, *Recherches sur le mode d'union de la tige et de la racine chez les Dicotylédones* (*le Botaniste*, 1re série); *Essai sur l'anatomie des Cryptogames vasculaires* (*ibid.*); *Mémoire sur la morphologie et l'anatomie des* Tmesipteris (*ibid.*, 4e et 5e fascicules; 1891).

» Chez les Monocotylédones, on trouve les mêmes faisceaux *collatéraux* : rien n'empêche d'appeler *concentriques* les faisceaux dans lesquels le liber est entouré par le bois.

» La véritable difficulté ne commence, dans l'appréciation du faisceau, que chez les Cryptogames vasculaires et dans l'étude de la racine.

» Pour trouver l'équivalent du faisceau fermé des Dicotylédones, il faut, chez les Cryptogames vasculaires, s'adresser aux petites feuilles à nervure unique des *Selaginella*, des *Lycopodium*, des *Tmesipteris*, ou bien encore aux dernières ramifications des nervures dans les feuilles plus développées des *Salvinia*, des *Marsilia*, des Fougères, etc. ; le faisceau y est constitué par quelques trachées et vaisseaux annelés et quelques cellules libériennes, c'est-à-dire par du *protoxylème* et du *protophloème* ; il est rarement collatéral. En général, il est concentrique ; mais, à l'inverse de ce qui existe chez les Monocotylédones, ici, c'est le liber qui entoure le bois.

» Pour trouver l'équivalent du faisceau ouvert des Dicotylédones et des Conifères, il est bon, chez les Cryptogames vasculaires, de s'adresser tout d'abord à la tige de certaines espèces de Sélaginelles (*S. Kraussiana*, *S. Galeottii*, *S. Lyallii*, etc.) ; on le trouvera isolé dans le tissu conjonctif et il sera plus facile ensuite de le reconnaître dans ses combinaisons diverses. Sa forme générale est celle d'un coin dont la pointe est tournée vers l'extérieur : cette pointe est occupée par le protoxylème et le protophloème ; il se produit ultérieurement des vaisseaux scalariformes : c'est le *métaxylème* qui se différencie de l'extérieur vers le centre de la tige ; il est entouré par du *métaphloème* qui présente le même mode de différenciation. Sans doute, ces derniers éléments ont une origine et une structure différentes de ceux qui constituent le bois et le liber secondaires des Dicotylédones ; mais les rôles physiologique et mécanique sont identiques. Nous avons démontré que ces cordons libéro-ligneux, isolés dans le tissu conjonctif des Sélaginelles, représentent bien le faisceau normal en suivant leur course et en établissant leurs rapports avec les feuilles. Ce faisceau est *concentrique* ; il ne devient *collatéral* que dans les combinaisons qu'il forme.

» Tout comme chez les Dicotylédones, chaque faisceau se reconnaît à la présence d'un îlot de protoxylème. Existe-t-il plusieurs de ces îlots, on a affaire à une *combinaison* de plusieurs faisceaux. Si elle forme un système annulaire à la façon du cylindre central des Dicotylédones, on devra la désigner, avec MM. Van Tieghem et Douliot, sous le nom de *stèle* ; s'il y a

doute, on pourra la distinguer simplement sous le nom de *cordon libéro-ligneux*.

» Le cas où les faisceaux se disposent en un cercle régulier dans la tige est particulièrement instructif (*Lycopodium, Tmesipteris, Selaginella, Psilotum*). Ainsi la stèle à deux ou à quatre faisceaux des Sélaginelles rappelle étroitement la structure d'une racine : la seule différence importante à noter, c'est la continuité du liber autour du bois dans la stèle des Sélaginelles; or cette abondance du liber est due uniquement à la présence des feuilles; ces dernières viennent-elles à se réduire à l'état d'écailles sans nervures, alors le liber se localise en faisceaux distincts (*Psilotum*); on a alors pour la tige la structure d'une racine ordinaire.

» D'où cette nouvelle conséquence par laquelle nous terminerons : le système vasculaire de la racine n'est ni un faisceau multipolaire ni un faisceau polyarche, c'est un ensemble de faisceaux. »

PÉTROGRAPHIE. — *Sur la formation trappéenne de la Toungouska Pierreuse (Sibérie septentrionale)*. Note de M. K. DE KROUSTCHOFF, présentée par M. Fouqué.

» Dans la région située entre les 50e et 70e parallèles en Sibérie se trouvent d'immenses territoires couverts d'énormes coulées atteignant parfois une épaisseur de 50m à 70m, et traversés par d'innombrables dykes de roches basiques, trappéennes, anciennes et, probablement aussi, mézoïques. L'Académie impériale des Sciences de Saint-Pétersbourg (en 1876, 1877, 1878) a envoyé, sous la direction de M. Lopatine, plusieurs expéditions scientifiques pour explorer spécialement la partie située entre 50° et 70° de latitude et 72° et 102° de longitude orientale. M. Lopatine a parcouru notamment plusieurs cours d'eau considérables, comme la Toungouska Pierreuse, Tchoulym, Angara, Yenniséy et partout constaté un développement vraiment colossal d'une roche trappéenne presque noire, d'un aspect franchement basaltoïde [1]. J'ai été chargé par l'Académie impériale des Sciences de Saint-Pétersbourg de faire l'étude pétrographique et

[1] Depuis le commencement de ce siècle, un grand nombre de savants ayant visité la Sibérie septentrionale y avaient déjà signalé l'occurrence d'une roche trappéenne, doléritique d'un grand développement.

chimique des collections (environ 3000 échantillons) de roches éruptives recueillies par M. Lopatine dans le cours de ces divers voyages en Sibérie. J'ai l'honneur de signaler brièvement à l'Académie quelques faits d'un intérêt général constatés dans le cours de mes recherches.

» *Toungouska Pierreuse*. — Assises siluriennes avec *Phacops Lopatini* ([1]), *Favosites* ([2]), *Plasmopora*, *Halysites*, *Columnaria*, *Cyrthophyllum*, etc., recouvertes de coulées énormes (200-300 verstes et plus d'étendue) et traversées par de nombreux dykes de roches éruptives foncées, dont la composition minéralogique est presque absolument identique et dont la structure seule varie; dans leur composition entrent essentiellement le plagioclase, le pyroxène et l'olivine. En fait de caractères physiques, nous y rencontrons toutes les modifications de structure connues jusqu'ici : d'un côté des roches aphanitiques semi-vitreuses, de l'autre des roches holocristallines grenues, doléritiques ou diabasiques et, entre celles-ci, des roches porphyriques et ophitiques.

» Du type semi-vitreux, parfois bulleux et scoriacé, au type holocristallin grossièrement grenu doléritoïde, il y a une transition graduelle, insensible et complète de sorte qu'après en avoir fait l'étude approfondie (environ 1000 plaques minces), j'y ai cru devoir distinguer seulement neuf types fondamentaux, auxquels se rattachent toutes les autres modifications.

» *Type I*. — Holocristallin.

» *Type II*. — Holocristallin passant au type ophitique.

» *Type III*. — Holocristallin se rapprochant du type ophitique; cette roche est si riche en péridot, qu'on pourrait la classer dans le groupe des péridotites (eucrite franche).

» *Type IV*. — Franchement ophitique.

» *Type V*. — Ophitique se rapprochant du type hypocristallin.

» *Type VI*. — Doléritique se rapprochant du type microlithique.

» *Type VII*. — Aphanitique franchement microlithique.

» *Type VIII*. — Aphanitique, microlithique à étoilements.

» *Type IX*. — Aphanitique, semi-vitreux, microlithique.

» Outre les coulées et filons j'y ai constaté des vestiges apparents de déjections détritiques : (*a*) un grès silurien renfermant de fines interstratifications de 2$^{mm}$ à 5$^{mm}$ d'épaisseur, constituées de lapilli à croûte caractéris-

---

([1]) F. Schmidt, *Ueber einige neue ostsibirische Trilobiten*, etc. (*Bull. de l'Acad. impériale des Sc. de Saint-Pétersbourg*, t. XII, p. 407, 414; 1886).

([2]) Lindstrom, *Silurische Korallen aus Nord-Russland und Sibirien* (*Bihang till Vet. Acad. Handlingar*, Band VI, n° 18; 1882.

tique de diverses roches trappéennes; (*b*) une roche d'apparence franchement grésiforme, composée de grains anguleux isométriques et idiomorphes de plagioclase, de pyroxène et d'olivine.

» Le métamorphisme de contact, engendré par ces roches éruptives dans les argiles, marnes, grès et calcaires siluriens, est extrêmement intense. Les argiles présentent principalement trois stades de modifications : (*a*) spilosites à grandes concrétions plus claires ou plus foncées que la masse fondamentale: celles-ci sont formées de substances pyroxéniques et micacées (incolores) ou d'accumulations de magnétite et notamment de spinelles violacés; (*b*) roche très compacte d'un aspect cornéen : avec un objectif à immersion homogène, on y reconnaît comme élément essentiel de fines paillettes de mica noir et un peu de quartz; (*c*) véritable cornubianite compacte, pyroxénique et grenatifère. Les marnes perdent leur aspect terreux et se transforment en porcellanite; les grès recristallisent et se chargent de pyroxène incolore et verdâtre; les calcaires deviennent rubanés et nettement grenus.

» Parmi les roches trappéennes palézoïques, j'ai, en outre, découvert une phonolithe leucitifère typique.

» Sur la Carte géologique détaillée de M. Lopatine, cette roche est colorée comme les autres roches trappéennes : elle ne s'en distingue ni par son aspect général, ni par le mode d'occurrence; elle recouvre ou traverse les assises siluriennes. »

PHYSIOLOGIE. — *Recherches sur le mode d'élimination de l'oxyde de carbone.* Note de M. L. de Saint-Martin.

« La question de savoir comment s'élimine l'oxyde de carbone, lorsqu'il a été respiré en quantité insuffisante pour provoquer la mort, a beaucoup préoccupé Claude Bernard. L'illustre physiologiste a fait sur ce point un grand nombre d'expériences qui ne lui ont pas semblé assez décisives pour conclure [1]. Il critique, du reste, le procédé généralement suivi pour déceler et doser l'oxyde de carbone dans les produits gazeux de la respiration, au moyen de sa transformation en acide carbonique par l'oxyde de cuivre porté au rouge.

---

[1] Claude Bernard, *Physiologie opératoire*, p. 443 et suiv.; *Leçons sur les anesthésiques et l'asphyxie*, p. 450 et suiv.

» J'ai entrepris de faire, sur cette question intéressante, des recherches par des procédés nouveaux.

I. — *Destruction partielle de l'hémoglobine oxycarbonée* (in vitro) *en présence de l'oxyhémoglobine.*

» *Procedé opératoire.* — On divise en deux portions inégales du sang de chien défibriné, *immédiatement au sortir de la veine*. L'une d'elles est agitée mécaniquement jusqu'à saturation avec l'oxyde de carbone, et l'autre semblablement avec l'oxygène. On réunit ensuite les deux parties, pour obtenir, dans les proportions voulues, un mélange de sang oxycarboné et de sang oxygéné; puis on introduit, à l'abri de l'air, dans des éprouvettes de forme spéciale pleines de mercure et renversées sur la cuve, des échantillons du sang ainsi obtenu de $45^{cc}$ chacun environ. Ces éprouvettes transportées dans des vases à précipiter remplis de métal sont alors placées dans une étuve à eau de Gay-Lussac maintenue rigoureusement à 38° au moyen d'un régulateur de température.

» On procède immédiatement à l'extraction et à l'analyse des gaz contenus dans un de ces échantillons de sang en faisant en sorte qu'à aucun moment il ne soit en contact avec l'air extérieur. On agit de même pour les autres échantillons, mais après les avoir laissés séjourner dans l'étuve un certain temps, variable pour chacun d'eux.

L'opération a lieu chaque fois sur $40^{cc}$ de sang; l'extraction des gaz se fait au moyen de la pompe à mercure, comme à l'ordinaire, en ayant soin d'interposer, entre la pompe et le réfrigérant, un tube en U plein de perles de verre mouillées d'acide sulfurique, ce qui permet d'obtenir un mélange gazeux, sinon absolument sec, du moins exempt de toute trace d'eau liquide. L'oxyde de carbone est déplacé en dernier lieu de sa combinaison avec l'hémoglobine par ébullition prolongée du sang avec son volume d'acide acétique à 8°, en se conformant strictement aux indications données par M. Gréhant [1]. L'analyse du mélange gazeux est faite par la méthode de Doyère, l'acide carbonique étant absorbé par la potasse, l'oxygène par le pyrogallate de soude et l'oxyde de carbone par le protochlorure de cuivre dissous dans l'acide chlorhydrique.

» Voici les résultats obtenus dans quatre séries d'expériences.

---

(1) N. Gréhant, *Recherche quantitative de l'oxyde de carbone dans le sang* (*Annales d'hygiène*, août 1879) et *Les poisons de l'air*. Paris, 1890.

» *a*. — Sang fortement oxycarboné (21 août 1889). Gaz secs mesurés à 0° et sous 760^mm de pression contenus dans 100^cc de sang :

| | Immédiatement après le mélange. | Après 30^h de séjour à l'étuve à 38°. |
|---|---|---|
| | cc | cc |
| $CO^2$ | 22,24 | 24,72 |
| O | 3,48 | 0,46 |
| CO | 13,76 | 12,78 |
| Az | 2,62 | 2,80 |
| | 42,10 | 40,76 |

» *b*. Mélange à parties égales du sang précédent et de sang oxygéné.

» Gaz secs à 0° et sous la pression de 760^mm contenus dans 100^cc de sang :

| | Analyse immédiate. | Après 30^h de séjour à l'étuve à 38°. |
|---|---|---|
| | cc | cc |
| $CO^2$ | 23,77 | 33,10 |
| O | 11,00 | 0,11 |
| CO | 6,39 | 5,60 |
| Az | 2,43 | 2,68 |
| | 43,59 | 41,49 |

» *c*. Mélange d'un tiers environ de sang oxycarboné et de deux tiers de sang oxygéné (15 avril 1891).

» Gaz secs à 0° et sous la pression de 760^mm contenus dans 100^cc de sang :

| | Analyse immédiate. | Après 10^h de séjour à l'étuve. | Après 10^h de séjour à l'étuve à 38°. |
|---|---|---|---|
| | cc | cc | cc |
| $CO^2$ | 28,18 | 30,73 | 45,56 |
| O | 13,05 | 7,35 | 0,27 |
| CO | 4,67 | 3,72 | 2,62 |
| Az | 2,05 | 2,29 | 2,07 |
| | 47,95 | 44,09 | 50,52 |

» *d*. Mélange d'un quart environ de sang oxycarboné avec trois quarts de sang oxygéné (8 mai 1891).

» Gaz secs à 0° et sous la pression de 760^mm contenus dans 100^cc de sang :

| | Analyse immédiate. | Après 9^h à l'étuve. | Après 18^h. | Après 36^h. |
|---|---|---|---|---|
| | cc | cc | cc | cc |
| $CO^2$ | 34,11 | 37,05 | 51,79 | 62,50 |
| O | 13,89 | 9,24 | 4,90 | 0,38 |
| CO | 2,54 | 1,40 | 1,25 | 1,15 |
| Az | 2,25 | 2,25 | 2,05 | 2,30 |
| | 52,79 | 49,94 | 59,99 | 66,33 |

» Ces analyses multiples démontrent de la façon la plus nette que, constamment, *dans un mélange de sang oxycarboné et de sang oxygéné maintenu dans l'étuve à 38° à l'abri du contact de l'air, une certaine quantité d'oxyde*

*de carbone finit par disparaître*, très vraisemblablement en se transformant en acide carbonique. Ce résultat semble à première vue en opposition avec une expérience de Donders ([1]), lequel, en chassant du sang l'oxyde de carbone par un courant d'oxygène, dit n'avoir pu recueillir aucune trace d'acide carbonique, même à 37°. Mais la contradiction n'est qu'apparente, l'expérience de Donders n'ayant duré qu'une heure. Il suffit, en effet, de jeter un coup d'œil sur les Tableaux précédents pour voir qu'au bout d'un si court espace de temps il m'eût été impossible de constater une diminution sensible de l'oxyde de carbone.

» Claude Bernard avait fortement insisté sur l'inaltérabilité du sang oxycarboné. Cette inaltérabilité n'est pas absolue et mes analyses en donnent la mesure; tandis que, d'après M. Schützenberger ([2]), le sang oxygéné conservé à l'étuve à 37° perd par heure $3^{cc}$ ou $4^{cc}$ de son oxygène, il ressort de mes analyses que, dans le sang partiellement et même faiblement oxycarboné, cette déperdition ne dépasse pas $0^{cc},52$ à $0^{cc},57$ par heure, c'est-à-dire qu'elle est sept à huit fois moindre. Il y aurait donc lieu de suivre le conseil de notre illustre physiologiste, et de faire l'extraction des gaz du sang en présence d'une petite quantité d'oxyde de carbone ([3]). Cette addition permettrait en quelque sorte de saisir, de fixer l'état des gaz du sang au sortir de la veine, et probablement de remplacer pour leur extraction la pompe à mercure par la trompe de Sprengel, d'un usage plus commode.

» Je ne veux pour l'instant tirer, de ces premiers essais, aucune conclusion sur le mode d'élimination de l'oxyde de carbone, me réservant de le faire sous peu, quand j'aurai achevé mes autres expériences. »

M. Colençon adresse une Note ayant pour titre : « Le calendrier pour l'année 1892 ».

A 4 heures trois quarts, l'Académie se forme en Comité secret.

La séance est levée à 5 heures. M. B.

---

([1]) Donders, *Pflüger's Arch.*, t. V, p. 20; 1872.

([2]) Schutzenberger, *Comptes rendus*, 6 avril 1874.

([3]) Claude Bernard, *Physiologie opératoire*, p. 447 et suivantes.

## BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

Ouvrages reçus dans la séance du 27 avril 1891.

(*Suite.*)

Dr Netter. — *Le pneumocoque. — De la méningite due au pneumocoque (avec ou sans pneumonie.) — Contagion de la pneumonie. — Recherches bactériologiques sur les otites moyennes aiguës. — Microbes pathogènes contenus dans la bouche de sujets sains. — De l'endocardite végétante-ulcéreuse d'origine pneumonique. — Du microbe de la pneumonie dans la salive. — Utilité des recherches bactériologiques pour le pronostic et le traitement des pleurésies purulentes. — De la pleurésie purulente métapneumonique et de la pleurésie purulente pneumococcique primitive. — Fréquence relative des affections dues aux pneumocoques. Points au niveau desquels débute le plus habituellement l'infection aux divers âges de la vie;* 7 br. in-8°. (Envoyé au concours Montyon, Médecine et Chirurgie.)

*Recherches microbiologiques et expérimentales sur le tétanos; par* MM. D. Sanchez-Toledo et A. Veillon. (Extrait des *Archives de Médecine expérimentale.*) Paris, G. Masson, 1890; br. in-8°. (Envoyé au concours Montyon, Médecine et Chirurgie.)

*Étude historique sur les organes génitaux de la femme, la fécondation et l'embryogénie humaine depuis les temps les plus reculés jusqu'à la Renaissance; par* Gabrielle Peillon. Paris, O. Berthier, 1891; 1 vol. gr. in-8°.

*Journal of the Institute of actuaries,* vol. XXIX, Part. II, n° CLX, april 1891. London, Charles and Edwin Layton; br. in-8°.

*Proceedings of the royal physical Society,* session 1889-90. Edinburgh, Mc Farlane et Erskine, 1891; 1 vol. in-8°.

*Mémoires de l'Académie royale de Copenhague,* 6e série. Classe des Sciences, vol. II, nos 1, 2, 3. — Classe des Lettres, vol. I, n° 1, 1890; 4 vol. in-4°.

Kr. Erslev. *Rigsraad of stendermoder i kristian* IV *s Tid,* 1883-1890. Copenhague, 6 vol. in-8°.

*Videnskabelige Meddelelser for Aaret* 1890. Copenhague; 1 vol. in-8°.

*Repertorium für Meteorologie, herausgegeben von der kaiserlichen Akademie der Wissenschaften, redigirt von* Dr Heinrich Wild. Band. XIII. Saint-Pétersbourg, 1890; 1 vol. in-4°.